REAKTIONEN AN FUNKTIONELLEN SH-GRUPPEN KOMPLEXSTABILISIERTER THIOPHOSPHINIG SÄURE-LIGANDEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINES DOKTORS

DER NATURWISSENSCHAFTEN

DEM FACHBEREICH CHEMIE

DER EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

KURT-WOLFRAM RODATZ

AUS LANDSBERG/WARTHE

1977

77 75

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523707_0005

REAKTIONEN AN FUNKTIONELLEN SH-GRUPPEN KOMPLEXSTABILISIERTER THIOPHOSPHINIG SÄURE-LIGANDEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES EINES DOKTORS

DER NATURWISSENSCHAFTEN

DEM FACHBEREICH CHEMIE

DER EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

KURT-WOLFRAM RODATZ

AUS LANDSBERG/WARTHE

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	25. Januar 1977
Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Dozent Dr. U. Kunze

Die vorliegende Arbeit wurde am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Lindner möchte ich für sein stetes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit, sowie der Diskussion der IR-Spektren und für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, herzlich danken. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. E. Fluck und Herrn Dr. W. Heckmann für vier ^{31}P-NMR-Messungen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

E I N L E I T U N G 1

A L L G E M E I N E R T E I L 4

I Darstellung und Eigenschaften von Dicarbonyl-(π-cyclopentadienyl)mercaptophosphin-Komplexen des Mangans und Rheniums 4

1.1 Diskussion der ^{1}H-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren .. 8

1.2 Diskussion der Massenspektren 14

1.3 Diskussion der IR-Spektren 17

II Reaktionen an der funktionellen SH-Gruppe von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ 21

2.1 Darstellung und Eigenschaften von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5) 21

2.2 Diskussion der IR-, Massen-, ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren 23

2.3 Darstellung und Eigenschaften von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3) 32

2.4 Diskussion der IR-, ^{1}H-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren 35

2.5 Darstellung und Eigenschaften von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ 48

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L..... 55

1 Allgemeine Vorbemerkungen..... 55

1.1 Arbeitsmethodik..... 55

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen..... 55

1.3 Bemerkungen zu den Analysen..... 56

1.4 Bemerkungen zu den Messungen..... 57

2 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diorganylmercaptophosphin)mangan(I)- bzw. -rhenium(I)-Komplexe..... 57

2.1 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)..... 58

2.2 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diphenylmercaptophosphin)mangan(I)..... 58

2.3 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)rhenium(I)..... 59

2.4 Natrium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I)]..... 59

2.5 Triäthylammonium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I)]. 60

2.6 Triäthylammonium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diphenylthiophosphinito)manganat(I)]. 60

2.7 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-methylmercaptophosphin)mangan(I)..... 61

3 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-acyl-mercaptophosphin)mangan-Komplexe..... 61

3.1 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-acetyl-mercaptophosphin)mangan(I)..... 62

3.2 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trifluoracetyl-mercaptophosphin)mangan(I).... 62
3.3 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-pentafluorpropionyl-mercaptophosphin)-mangan(I)..... 62
3.4 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trifluormethyl-mercaptophosphin)mangan(I).... 63
3.5 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-pentafluoräthyl-mercaptophosphin)mangan(I)... 63
4 Einführung von Organoelement IVb-Gruppierungen in den π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Komplex..... 64
4.1 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethylsilyl-mercaptophosphin)mangan(I).... 64
4.2 Dimethylsilyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)].. 65
4.3 Methylsilyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)].. 65
4.4 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethylgermyl-mercaptophosphin)mangan(I)... 65
4.5 Dimethylgermyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)].. 66
4.6 Methylgermyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)].. 66
4.7 Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethylstannyl-mercaptophosphin)mangan(I).. 67
4.8 Dimethylstannyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)-mangan(I)]..... 67

4.9 Methylstannyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)] .. 67

5 Umsetzung von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ mit CF_3J 68

6 Bis[μ-dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan]bis(tetracarbonylrhenium) 68

Z U S A M M E N F A S S U N G 70

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 74

EINLEITUNG

Im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten von W. Hieber[1], E. O. Fischer[2,3], G. Wilkinson[4] und H. Behrens[5] über die Chemie der Metallcarbonyle galt die besondere Aufmerksamkeit vor allem den zahlreichen Metallcarbonyl-Derivaten, welche Liganden mit Elementen der V. und VI. Hauptgruppe enthalten[6,7]. Die Metallcarbonyle und ihre Abkömmlinge bildeten nicht nur die Grundlage bindungstheoretischer[8], struktureller[9] und spektroskopischer[10] Studien, sondern eröffneten in zunehmendem Maße dem präparativ arbeitenden Chemiker auch neue Wege zur gezielten Synthese von ein- und mehrkernigen Metallcarbonyl- und ihren Cluster-Verbindungen[11,12].

Untersuchungen mit gleichzeitig chalkogen- und pniktogenhaltigen Liganden sind erst in den vergangenen zehn Jahren, insbesondere auch im eigenen Arbeitskreis durchgeführt worden[13-21]. In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von sekundären Phosphinchalkogeniden des Typs R_2HPEl (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5; El = O, S, Se) gegenüber verschiedenen Metallcarbonylsystemen der VI. und VII. Nebengruppe geprüft[19-22]. Bekanntlich liegen mit Ausnahme der perfluorierten Vertreter alle sekundären Phosphinchalkogenide in der Chalkogenid- (R_2HPEl) und nicht der Chalkogenol-Form (R_2PElH) vor[23]. An die genannten Metallcarbonylsysteme binden sich die Liganden daher zunächst über das Chalkogenatom. Durch leichtes Erwärmen der El-verknüpften

Komplexe erfolgt dann in der Regel unter Wanderung des Protons vom Phosphor zum Chalkogenatom eine Isomerisierung des Liganden am Übergangsmetall unter Ausbildung einer Metall-Phosphor-Bindung[19-22]. Zweifelsohne sind die Metalle der VI. und VII. Nebengruppe, und hier wiederum die 3d-Elemente Chrom und Mangan, besonders für das Studium der Isomerisierung von sekundären Phosphinchalkogeniden in ihre chalkogenophosphinigen Säuren geeignet. Die am Übergangsmetall auf diese Weise komplexstabilisierten chalkogenophosphinigen Säuren besitzen durchweg funktionelle ElH-Gruppen. Eines der wesentlichen Ziele der vorliegenden Arbeit war es, Reaktionen an diesen funktionellen Gruppen, insbesondere für El = S durchzuführen.

Hierzu schien es zunächst notwendig, nach einem stabilen metallorganischen Rest zu suchen, welcher Reaktionen am Liganden mit der SH-Gruppe zuläßt, ohne selbst angegriffen zu werden. Als solcher bot sich π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ oder π-$C_5H_5Re(CO)_3$ an. In beiden Komplexen läßt sich ein CO-Molekül durch leicht austauschbares THF ersetzen. Ausgehend von π-$C_5H_5Mn(CO)_2THF$ bzw. π-$C_5H_5Re(CO)_2THF$ sollte es möglich sein, THF durch aliphatische und aromatische sekundäre Phosphinsulfide zu substituieren. Eventuelle S-Isomere standen indessen aus naheliegenden Gründen weniger im Vordergrund als die entsprechenden P-verknüpften Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ oder π-$C_5H_5Re(CO)_2PR_2SH$. Gemäß den vorliegenden Erfahrungen genügen solche Komplexe allen Anforderungen, erlauben also

Reaktionen an funktionellen SH-Gruppen ohne gleichzeitige Zersetzung der π-$C_5H_5Mn(CO)_2$- bzw. π-$C_5H_5Re(CO)_2$-Reste. Von besonderer Bedeutung ist die Darstellung der Anionen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]^-$ oder $\left[\pi\text{-}C_5H_5Re(CO)_2PR_2S\right]^-$, da in diesen der Schwefel über einen hinreichend nucleophilen Charakter für mögliche Kupplungsreaktionen besitzt. Als weitere Ziele wurden die Veresterung, Acylierungs-, Kupplungs- und Metallierungsreaktionen am komplexgebundenen thiophosphinig Säure-Liganden ins Auge gefaßt. Im Rahmen von Kupplungsreaktionen schien die Einführung von silicium-, germanium- und zinnorganischen Resten am Schwefel von Interesse, um Spaltungsreaktionen an den reaktiven S-Gruppe IVb-Element-Bindungen durchführen zu können.

Schließlich lag es nahe, am Schwefel auch Metallierungsversuche mit $BrMn(CO)_5$ und $ClRe(CO)_5$ durchzuführen, um auf diese Weise zu heterocyclischen Ringverbindungen mit Metall-Schwefel-Metall-Bindungen zu gelangen. Derartige Untersuchungen sind im Hinblick auf die Eigenschaften mercaptoverbrückter Komplexe von Interesse[24-33].

ALLGEMEINER TEIL

I. Darstellung und Eigenschaften von Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)mercaptodiorganylphosphin-Komplexen des Mangans und Rheniums

Zur Darstellung monosubstituierter Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)mangan und -rhenium-Komplexe eignen sich ausschließlich photochemische Verfahren. So wurden durch Bestrahlen der Lösungen von π-$C_5H_5M(CO)_3$ (M = Mn, Re) und verschiedener Liganden organophosphin-, -arsin-, -stibin- und -schwefelsubstituierte Komplexe des Typs π-$C_5H_5M(CO)_2L$ zugänglich gemacht[34-44]. In entsprechender Weise sollte man auch die thiophosphinig Säure-Komplexe erhalten. Bestrahlt man hierzu π-$C_5H_5M(CO)_3$ zwischen -30 und 20°C in diversen Solventien wie n-Hexan, Benzol oder THF mit R_2HPS (R = CH_3, C_6H_5), so stellt man neben den Ausgangsverbindungen nur Zersetzungsprodukte fest.

Zum Erfolg führt jedoch die indirekte photochemische Methode[45-50]. So lassen sich die analysenreinen Verbindungen π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SH$ durch Bestrahlen von π-$C_5H_5M(CO)_3$ über die unbeständigen π-$C_5H_5M(CO)_2$THF-Komplexe bei Raumtemperatur und nachfolgender Umsetzung dieser Lösungen mit den Liganden R_2HPS bei 60°C in einer Dunkelreaktion isolieren:

$$\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_3 + THF \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2THF + CO \qquad (1)$$

$$\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2THF + R_2HPS \xrightarrow[THF]{60^\circ C} \pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2PR_2SH + THF \qquad (2)$$

$(R = CH_3, C_6H_5; M = Mn, Re)$

Die Manganderivate liegen bei Raumtemperatur als gelbe, diejenigen des Rheniums zunächst als grüne Öle vor, welche erst unterhalb -25°C aus n-Hexan oder Petroläther (60-90°C) kristallisieren. Sowohl die Methyl- als auch die Phenylverbindungen lösen sich leicht in polaren organischen Solventien und sind nicht sublimierbar. Farbe und Schmelzpunkte ergeben sich aus Tabelle 1.

Entsprechende Versuche bei tieferen Temperaturen (0°C), auch S-isomere Komplexe darzustellen, sind gescheitert. Dies ist jedoch ohne Bedeutung, da sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen mit Reaktionen an der funktionellen SH-Gruppe befaßt.

Die in den Verbindungen $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ vorliegende komplexstabilisierte thiophosphinige Säure mit einer funktionellen SH-Gruppe läßt sich durch Umsetzung mit Basen wie Triäthylamin oder sogar elementarem Natrium in ihre Salze überführen. Die Triäthylammoniumsalze bilden sich bei der Einwirkung von

Triäthylamin auf die Petroläther-Lösungen von
π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ bei 40°C:

$$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH + N(C_2H_5)_3 \xrightarrow{40^\circ C} \left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right] \quad (3)$$

$$(R = CH_3,\ C_6H_5)$$

Für weitere, insbesondere Metallierungsreaktionen hat sich das Natriumsalz, welches sich aus pulverisiertem Natrium und π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ in THF unter lebhafter Wasserstoffentwicklung bildet, besonders geeignet:

$$2\ \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH + 2\ Na \xrightarrow{20^\circ C} H_2 + 2\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na \quad (4)$$

Beide Salze sind sehr hygroskopisch, zersetzen sich rasch an der Luft und lösen sich leicht in polaren organischen Solventien; unter N_2-Atmosphäre sind sie unbegrenzt haltbar.

Der saure Charakter der komplexstabilisierten thiophosphinigen Säure läßt sich leicht durch Methylierung mit Diazomethan beweisen. So fällt beispielsweise bei der Reaktion von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ mit CH_2N_2 bei Raumtemperatur der Ester π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ an:

$$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH + CH_2N_2 \xrightarrow[\text{Äther}]{20^\circ C} N_2 + \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3 \qquad (5)$$

Dieser ist selbst gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabil. Seine Löslichkeit ist mit derjenigen von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ vergleichbar.
Farbe und Schmelzpunkte der thiophosphinig Säure-Komplexe sowie einiger ihrer Derivate finden sich in Tabelle 1.

Tab. 1. Farbe und Schmelzpunkte der thiophosphinig Säure-Komplexe π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SH$ (M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5) und einiger ihrer Derivate

Verbindung	Farbe	Schmp. ($^\circ$C)
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$	orange	35
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$	gelb	61
π-$C_5H_5Re(CO)_2P(CH_3)_2SH$	weiß	48
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na$	hellbeige	133
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	gelb	97
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	hellgelb	124
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$	gelb	58

1.1 Diskussion der ^{1}H-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren

Die bei den Umsetzungen verwendeten Liganden des Typs R_2HPS liegen bekanntlich[19,23] als sekundäre Phosphinsulfide mit fünfbindigem Phosphor vor. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind mit den Werten der Ausgangsverbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ und π-$C_5H_5Re(CO)_3$ in Tabelle 2 (S. 9) miteinander verglichen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der dimethylthiophosphinig Säure-Komplexe und ihrer Derivate π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$, π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ und $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right]$ zeigen zwischen -4,49 und -4,55 ppm ein für die gleichwertigen Ringprotonen des π-Cyclopentadienyl-Restes charakteristisches Dublett, das auf eine Kopplung dieser Protonen über das Manganatom mit dem Phosphor zurückgeführt werden kann. Solche Kopplungen über Metallatome hinweg sind bei phosphinsubstituierten π-Cyclopentadienyleisen[51-53], -chrom-[54] und mangancarbonyl-Komplexen[55,56] hinlänglich bekannt. Das Dublett der Ringprotonen ist durch den induzierten Ringstrom des aromatischen π-Systems nach relativ niedrigen Frequenzen verschoben und weist unabhängig vom Liganden jeweils eine Kopplungskonstante J_{PMCp} von 2 Hz auf.

Anstelle des Dubletts beobachtet man in den ^{1}H-NMR-Spektren von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$, π-$C_5H_5Re(CO)_2P(CH_3)_2SH$ und

Tab. 2. ^{1}H-NMR-Daten der Phosphinsulfide R_2HPS (R = CH_3, C_6H_5) sowie der neutralen und anionischen Komplexe π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SX$ und $[\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2PR_2S]^-$ (R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3; M = Mn, Re) in $CDCl_3$ (int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ [ppm]				Kopplungskonstante [Hz]				
	$-CH_3$ bzw. $-C_6H_5$	-PH	-SH bzw. $-SCH_3$	π-C_5H_5	J_{PH}	J_{PCH}	J_{PSH} bzw. J_{PSCH}	J_{HPCH}	J_{PMCp}
$(CH_3)_2HPS$	-1,8	-7,0	-	-	452	14	-	4,5	-
$(C_6H_5)_2HPS$	-7,5	-8,1	-	-	466	-	-	-	-
π-$C_5H_5Mn(CO)_3$	-	-	-	-4,66	-	-	-	-	-
π-$C_5H_5Re(CO)_3$	-	-	-	-5,37	-	-	-	-	-
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$	-1,87	-	-2,01	-4,55	-	7,5	-	-	2
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$	-1,71	-	-2,19	-4,49	-	7,0	10	-	2
π-$C_5H_5Re(CO)_2P(CH_3)_2SH$	-2,18	-	-2,53	-5,16	-	8,5	4	-	-
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$	-7,5	-	-2,53	-4,43	-	-	-	-	-
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]$ Na	-1,61	-	-	-4,38	-	8,0	-	-	-
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	-1,78	-	-	-4,53	-	7,0	-	-	2
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	-7,5	-	-	-4,42	-	-	-	-	-

$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na$ für die Protonen des aromatischen Rings nur ein verbreitertes Signal zwischen -4,38 und -5,16 ppm (vgl. Tabelle 2). Dieses läßt sich auf geringe paramagnetische Verunreinigungen bzw. teilweise Zersetzung der Komplexe während der Messung zurückführen.

Das Signal der $\pi\text{-}C_5H_5$-Protonen von den in Tabelle 2 aufgeführten Komplexen ist gegenüber $\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_3$ (M = Mn, Re) um jeweils 0,1 bis 0,3 ppm geringfügig verschoben, entsprechend einer Erhöhung der Elektronendichte des aromatischen π-Systems. Dagegen beobachtet man für die an den Phosphor gebundenen Methylprotonen unterschiedliches Verhalten. Ihre durch Kopplung mit dem Phosphor in ein Dublett aufgespaltenen Signale sind in den thiophosphinig Säure-Komplexen $\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2P(CH_3)_2SH$ (M = Mn, Re) gegenüber $(CH_3)_2HPS$ nach niedrigem, im Spektrum des Esters $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ und der Natrium- bzw. Triäthylammoniumsalze nach höherem Feld verschoben.

Infolge der zusätzlichen negativen Ladungen im anionischen Rest der Natrium- und Triäthylammoniumsalze zeigt sich für die Ringprotonen und die am Phosphor gebundenen Methylprotonen eine Hochfeldverschiebung.

Für die SH-Protonen findet man in den ^{1}H-NMR-Spektren von $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ (R = CH_3, C_6H_5), wie bei den

entsprechenden Chromkomplexen[21], ein verbreitertes Singulett, das auf schnellen Protonenaustausch schließen läßt. Das Signal verschwindet bei Zugabe geringer Mengen D_2O und bestätigt den sauren Charakter der funktionellen SH-Gruppe. Für π-$C_5H_5Re(CO)_2P(CH_3)_2SH$ beobachtet man wie in dem P-isomeren Komplex $(OC)_4JReP(CH_3)_2SH$ dagegen ein einwandfreies Dublett mit der chemischen Verschiebung δ = 2,18 ppm. Die Kopplungskonstante J_{PSH} von 4 Hz spricht zweifelsfrei für eine Fixierung des Protons an den Schwefel.

Das ^1H-NMR-Spektrum von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ zeigt für die zum Phosphor ß-ständigen Methylprotonen erwartungsgemäß ein Dublett, das gegenüber dem Signal der SH-Gruppe von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ nach tieferem Feld verschoben ist. Das Integrationsverhältnis der Ring- zu den einzelnen Methylprotonen beträgt 5:6:3.

Gegenüber π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ ist das Signal der aromatischen Protonen von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$ um 0,1 ppm nach höherem Feld verschoben. Dieser Gang überrascht zunächst, da man für $P(C_6H_5)_2SH$ im Vergleich zu $P(CH_3)_2SH$ bessere π-Acceptoreigenschaften und damit eine Verschiebung der Ringprotonen nach tieferem Feld erwarten sollte. Ginsburg et al.[56] führen dieses Ergebnis auf sterische und anisotrope Effekte zurück.

Für eine direkte Knüpfung des Phosphors an das Manganatom in

den hier untersuchten Komplexen sprechen neben den ^{1}H- auch die ^{31}P-NMR-Spektren. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der Verbindungen und der Liganden R_2HPS (R = CH_3, C_6H_5)[19,21] aufgeführt.

Tab. 3. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Liganden R_2HPS sowie der neutralen und anionischen Komplexe π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SX$ bzw. $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S]^-$ (R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3) (ext. Stand. 85 proz. H_3PO_4, Lsg./THF)

Verbindung	δ (ppm)
$(CH_3)_2HPS$	- 5,2
$(C_6H_5)_2HPS$	- 20,7
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$	-100,7
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$	- 99,3
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na$	- 79,2
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	- 89,9
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$	-123,5
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	-108,2

Die ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren der Mangankomplexe zeigen jeweils einen stark verbreiterten Peak, der für π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ um 95 (R = CH_3) bzw. 103 ppm (R = C_6H_5) gegenüber den freien Phosphinsulfid-Liganden

nach tiefen Feldern verschoben ist. Damit scheidet eine Bindung der Liganden über Schwefel an das Übergangsmetall aus, da für diesen Fall δ-Werte von nur -20 ppm zu erwarten wären[19,21,57].

Die auffallend große Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Signale resultiert nicht allein aus der σ-Donorfunktion des Phosphors, sondern wird in erster Linie dem induzierten Ringstrom im π-gebundenen C_5H_5-Ring zugeschrieben. Ähnliche Beobachtungen sind bereits früher von Schumann et al.[65] bei organometallphosphinsubstituierten Übergangsmetallkomplexen gemacht worden.

Infolge der höheren Elektronendichte am Phosphor ist die ^{31}P-Verschiebung nach tiefem Feld bei den anionischen Spezies erwartungsgemäß weniger ausgeprägt als bei den ihnen zugrundeliegenden thiophosphinig Säure-Komplexen.

1.2 Diskussion der Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH$ (R = CH_3, C_6H_5) und π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ zeigen einfache und übersichtliche Zerfallsreaktionen, die im wesentlichen aus zwei gleichzeitig ablaufenden Fragmentierungsprozessen resultieren. Während die Mangan-Phosphor-Bindung zunächst erhalten bleibt, werden in einem Fall gleichzeitig beide CO-Gruppen abgespalten, im anderen, ausgehend von der noch intakten Verbindung nur der Schwefel bzw. SX-Rest (vgl. Abb. 1).

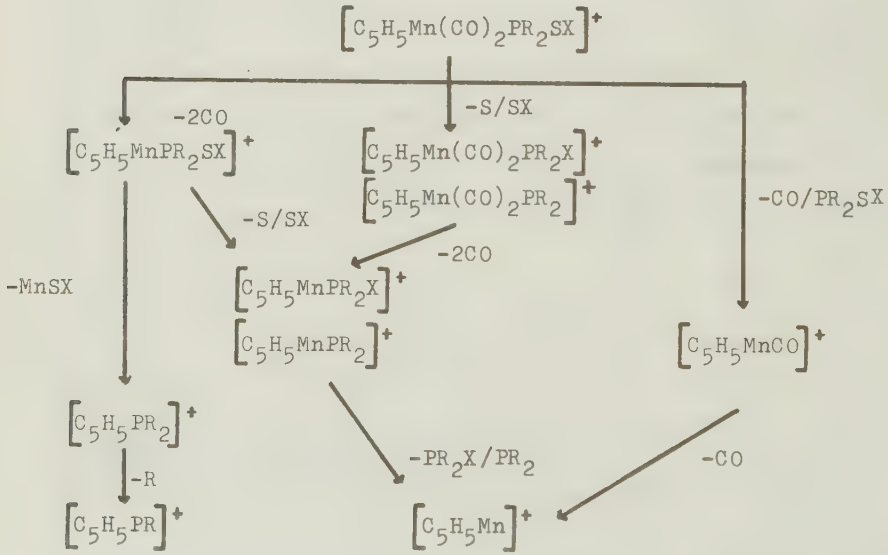
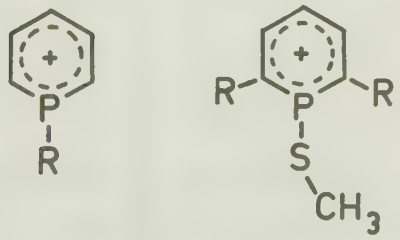


Abb. 1. Allgemeines Fragmentierungsschema für die Komplexe π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SX$ (R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3)

Eine bevorzugt gekoppelte CO- und $P(CH_3)_2SH$-Eliminierung beobachtet man nur im Spektrum von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$.

Im Anschluß an die CO-Eliminierung zerfallen die Ionen $\left[C_5H_5MnPR_2SX\right]^+$ (R = CH_3; X = H, CH_3) in einem weiteren Prozeß durch Abspaltung eines MnSH-Fragments unter Bildung der stabilen Ionen $\left[C_5H_5PR_2\right]^+$ und $\left[C_5H_5PR\right]^+$. Bemerkenswert ist im Rahmen des Zerfalls von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ der Austausch zweier Ringprotonen gegen Methylgruppen aus dem $(CH_3)_2PSCH_3$-Liganden. Offensichtlich bewirken die CH_3-Gruppen eine Stabilisierung des Ringsystems in der Weise, daß anstelle einer MnSH- eine MnH_2-Eliminierung erfolgt. Dieser zuletzt genannte Fragmentierungsweg ist derart bevorzugt, daß neben dem $\left[MnH_2\right]^+$- als intensivster der $\left[C_5H_3PR_2SCH_3\right]^+$-Peak beobachtet wird. Zerfallsprozesse unter Wanderung elektronegativer Atome oder Atomgruppen hat J. Müller et al.[58] in den Massenspektren von π-$C_5H_5Mn(CO)_2PX_3$ (X = Halogen, OC_6H_5) beobachtet. Demnach wäre den stabilen Ionen $\left[C_5H_5PR\right]^+$ und $\left[C_5H_3PR_2SCH_3\right]^+$ folgende Konstitution zuzuschreiben:



$[R = CH_3]$

Im Massenspektrum von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$ erscheint das MnSH-Fragment mit nur geringer Intensität. Nach der CO-Eliminierung setzt bevorzugt der sukzessive Zerfall des $P(C_6H_5)_2SH$-Liganden ein. Einige charakteristische Peaks der Massenspektren der drei Komplexe π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SX$ (R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SX$ (R = CH_3 (I, II), C_6H_5 (I
X = H (I, III), CH_3 (II); Elektronenenergie: 70 eV;
Temp. der Ionenquelle: I: 110°C; II: 130°C; III: 150°C)

I (m/e)	II (m/e)	Zuordnung	III (m/e)	Zuordnung
270	284	$[M]^+$	394	$[M]^+$
238	-	$[M-S]^+$	362	$[M-S]^+$
237	237	$[M-SX]^+$	361	$[M-SX]^+$
214	228	$[M-2CO]^+$	338	$[M-2CO]^+$
182	-	$[C_5H_5MnPR_2X]^+$	306	$[C_5H_5MnPR_2X]^+$
-	213	$[C_5H_5MnPR_2S]^+$	305	$[C_5H_5MnPR_2]^+$
181	181	$[C_5H_5MnPR_2]^+$	261	$[C_5H_5MnPRSX]^+$
-	171	$[C_5H_3PR_2SX]^+$	250	$[C_5H_5PR_2]^+$
148	148	$[C_5H_5MnCO]^+$	228	$[C_5H_5MnPR]^+$
-	141	$[C_5H_5PR_2X]^+$	218	$[R_2XPS]^+$
126	-	$[C_5H_5PR_2]^+$	183	$[C_5H_5MnPS]^+$
120	120	$[C_5H_5Mn]^+$	173	$[C_5H_5PR]^+$
111	-	$[C_5H_5PR]^+$	152	$[C_5H_5MnPH]^+$
94	108	$[R_2XPS]^+$	120	$[C_5H_5Mn]^+$
88	88	$[MnSH]^+$	77	$[C_6H_5]^+$
-	57	$[MnH_2]^+$		

1.3 Diskussion der IR-Spektren

In Tabelle 5 sind die Wellenzahlen der C-O-, P-SX- und P=S-Valenzschwingungen der neutralen und anionischen Komplexe π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SX$ bzw. $\left[\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2PR_2S\right]^-$ (M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3) vergleichend gegenübergestellt.

Im Falle der thiophosphinig Säure-Komplexe ließ sich nur bei π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ die PS-H-Valenzschwingung bei 2480 cm^{-1} als sehr schwache Absorption zuordnen. In den anderen Spektren konnte ν(PS-H) infolge der an der selben Stelle liegenden, wenig intensiven Absorptionen der Ober- oder Kombinationsschwingungen des π-$C_5H_5M(CO)_2$-Restes, nicht zweifelsfrei festgelegt werden.

Im 5μ-Bereich sind die Spektren durch jeweils zwei sehr intensive Banden charakterisiert, welche terminalen C-O-Valenzschwingungen entsprechen. Erfahrungsgemäß ist dabei die kurzwellige Bande auf die symmetrische, die längerwellige auf die antisymmetrische C-O-Valenzschwingung zurückzuführen. In den Anionen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]^-$ (R = CH_3, C_6H_5) sind die ν(C-O) entsprechend früheren Befunden infolge der negativen Ladung, an der auch das Metallatom partizipiert, im Vergleich zu den neutralen Spezies nach langen Wellen verschoben.

ν(P-SX) absorbiert allgemein im Bereich zwischen 520 und 440 cm^{-1}. In den Spektren der aliphatischen thiophosphinig Säure-Komplexe

Tab. 5. ν(C-O)-, ν(P-SX)- und ν(P=S)-IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Verbindungen π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SX$ und $\left[\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2PR_2S\right]^-$ (M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5; X = H, CH_3)

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-SX) bzw. ν(P=S)	Phase
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$		439 st	fest/KBr
	1942 sst 1845 sst		Lsg./$CHCl_3$
	1953 sst 1893 sst		Lsg./n-Hexan
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$		515 st	Film
	1945 sst 1880 sst		Lsg./$CHCl_3$
	1955 sst 1898 sst		Lsg./n-Hexan
π-$C_5H_5Re(CO)_2P(CH_3)_2SH$		475 m	fest/KBr
	1939 sst 1867 sst		Lsg./$CHCl_3$
	1952 sst 1892 sst		Lsg./n-Hexan

Fortsetzung von Tab. 5

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-SX) bzw. ν(P=S)	Phase
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na$		529 st	Nujol-Suspension
	1912 st-sst 1809 sst		fest/KBr
	1899 sst 1822 sst		Lsg./$CHCl_3$
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	1905 st-sst 1829 sst	531 st	fest/KBr
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2S][N(C_2H_5)_3H]$	1918 sst 1840 sst	562 st	fest/KBr
	1912 sst 1840 sst		Lsg./$CHCl_3$
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$		440 s-m	fest/KBr
	1948 sst 1889 sst		Lsg./n-Hexan

erscheint ν(P-SX) bei überraschend niedrigen Frequenzen (vgl. Tabelle 5), mehr noch als dies in den analogen Chrom- und Mangan-Komplexen des Typs $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$[21] bzw. $(OC)_4XMnP(CH_3)_2SH$[19] der Fall ist. Dies läßt auf einen noch geringeren P-S-Doppelbindungsgrad schließen. In den Spektren der Anionen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]^-$ erscheint ν(P=S) dagegen zwischen 530 und 560 cm^{-1} im Einklang mit einem deutlich erhöhten π-Bindungsanteil zwischen Phosphor und Schwefel.

II. REAKTIONEN AN DER FUNKTIONELLEN SH-GRUPPE VON π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$

2.1 Darstellung und Eigenschaften von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ ($R = CH_3$, CF_3, C_2F_5)

Zur Durchführung gezielter Reaktionen an der funktionellen SH-Gruppe des am Komplex stabilisierten dimethylthiophosphinig Säure-Liganden eignet sich als metallorganischer Rest vor allem die π-$C_5H_5Mn(CO)_2$-Gruppe. Sie verhält sich indifferent bei zahlreichen Reaktionen auch unter energischeren Bedingungen und ist gegenüber schwächeren Oxydationsmitteln weitgehend stabil und spektroskopisch leicht zu identifizieren. Darüber hinaus neigt sie weder zu weiteren CO-Substitutionsreaktionen unter normalen thermischen Bedingungen, noch wird der Fünfring bei Anwesenheit von starken Acylierungsmitteln wie Trifluoressigsäureanhydrid angegriffen.

Um eine Acylierung am Schwefelatom des komplexgebundenen thiophosphinig Säure-Liganden durchzuführen greift man zweckmäßigerweise auf die zur Acylierung von Metallcarbonylen bewährte sog. "Anhydridmethode" [60,61] zurück. Infolge des induktiven Effektes der RCO-Gruppe erfolgt in polaren organischen Solventien eine heterolytische Spaltung des Anhydrids unter Bildung eines Carbenium-Kations, das anschließend mit einem nucleophilen Agens reagieren kann[62].

Dementsprechend sollte die S-Acylierung besonders leicht bei den Anionen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]^-$ verlaufen, das ein Schwefelatom mit erhöhtem nucleophilen Charakter anbietet:

$$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Kat + (RCO)_2O \xrightarrow[THF]{} RCOOKat + \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR \quad (6)$$

(Kat = Na, $N(C_2H_5)_3H$; R = CH_3, CF_3, C_2F_5)

Während die Umsetzung mit Acetanhydrid erst bei 50°C nahezu quantitativ erfolgt, bilden sich die entsprechenden perfluorierten S-acylierten Komplexe schon bei Raumtemperatur unter Wärmeentwicklung. Die auf diesem Wege erstmals zugänglichen Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-acyl-mercaptophosphin)mangan-Komplexe besitzen recht unterschiedliche Eigenschaften. So spalten die feuchtigkeitsempfindlichen gelborangen Öle $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR_f$ (R_f = CF_3, C_2F_5) beim Erhitzen unter Luftabschluß bei 110° bzw. 70°C Kohlenmonoxid ab und stehen damit ihrem Verhalten den Perfluoracylphosphinen[63] und Carbonylacylmetall-Verbindungen[62] nahe.

Die durch Decarbonylierung zu erwartenden Trifluormethyl- bzw. Pentafluoräthylester $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SR_f$ (R_f = CF_3, C_2F_5) sind allerdings nicht in Substanz isolierbar, da während der Decarbonylierung der Acylderivate eine weitgehende Zersetzung der Verbindungen eintritt. Diese dürfte auf eine Spaltung der

P-S- oder der Mn-P-Bindung zurückzuführen sein.

π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$ decarbonyliert dagegen auch bei höheren Temperaturen nicht. Die gegenüber Luftsauerstoff auffallend stabile Verbindung schmilzt bei 87°C und kann bezüglich ihrer Eigenschaften weitgehend dem Ester π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3$ an die Seite gestellt werden.

2.2 Diskussion der IR-, Massen-, ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren

Einen Einblick in die Molekülstruktur und das unterschiedliche chemische Verhalten der Perfluoracyl- und Acetyl-Verbindungen gestatten vor allem die IR-Spektren. Wie im S-Methylester ist der 5μ-Bereich durch zwei scharfe Absorptionen gekennzeichnet (vgl. Tabelle 6), welche endständigen C-O-Valenzschwingungen entsprechen.

Überraschend ist, daß die Keto-(>C=O)-Valenzschwingungen aller drei Verbindungen unabhängig vom Rest R der Acylgruppe recht langwellig zwischen 1695 und 1710 cm^{-1} absorbieren. Offensichtlich werden die elektronenziehenden Eigenschaften der CF_3- bzw. C_2F_5-Gruppe durch den an den Phosphor gebundenen Schwefel des thiophosphinig Säure-Liganden nahezu kompensiert, so daß die mesomere Grenzform (B) erheblich an Bedeutung gewinnt.

(A) (B)

Dies bedeutet aber zweifelsohne eine Schwächung der P-S-Bindung, wodurch die relative thermische Instabilität der Perfluoracylverbindungen verständlich wird.

Im Einklang damit stehen die gegenüber der beständigeren S-Acetyl-Verbindung recht langwellig verschobenen P-SX-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR_f$ (R_f = CF_3, C_2F_5, vgl. Tabelle 6) bei 438 bzw. 434 cm^{-1}. Es handelt sich um die bisher tiefsten gefundenen diesbezüglichen Frequenzen[19-22] dieser Spezies.
Das Elektronendefizit am Schwefel und Phosphor in den Perfluoracylverbindungen wird offensichtlich teilweise über eine Mangan-Phosphor-π-Rückbindung gedeckt, was auch in einer Verschiebung der CO-Absorptionen nach höheren Wellenzahlen zum Ausdruck kommt.

In Tabelle 6 sind die CO-Absorptionsbanden des Trifluormethyl- bzw. Pentafluoräthylesters π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SR_f$ (R_f = CF_3, C_2F_5) mit aufgeführt. Im Spektrum des Trifluormethylesters treten zusätzliche Banden auf, die auf Nebenprodukte schließen lassen.

Tab. 6. ν(C-O)-, ν(>C=O)-, ν(P-SX)- und ν(CF_3)-IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SX$ (X = $COCH_3$, $COCF_3$, COC_2F_5, CF_3, C_2F_5)

Verbindung	ν(C-O)	ν(>C=O)	ν(P-SX)	ν(CF_3)	Phase
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$	1933 sst 1878 sst	1705 m-st	463 s-m		fest/KBr
	1953 sst 1894 sst	1701 m			Lsg./n-Hexan
	1951 sst 1888 sst	1699 m			Lsg./CCl_4
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCF_3$	1950 sst 1888 sst	1710 st	438 m	1272 m 1211 m-st 1169 st	Film
	1964 sst 1907 sst	1711 m			Lsg./n-Hexan
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCF_3$	(1963 m) 1951 sst (1906 m) 1889 sst				Lsg./n-Hexan

Fortsetzung von Tab. 6.

Verbindung	ν(C-O)	ν(>C=O)	ν(P-SX)	ν(CF_3)	Phase
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOC_2F_5$	1964 sst 1906 sst	1700 m			Lsg./n-Hexan
	1955 sst 1891 sst	1695 st	434 m		Film
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SC_2F_5$	1963 sst 1906 sst				Lsg./n-Hexan

In den Massenspektren der Acylverbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5) beobachtet man in jedem Falle einen intensiven Molekülpeak (vgl. Tabelle 7). Die Einlaßtemperatur lag bei den fluorierten Derivaten jeweils beträchtlich unterhalb den Decarbonylierungstemperaturen.

Tab. 7. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der Komplexe π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3 (I), CF_3 (II), C_2F_5 (III); Elektronenenergie: 70 eV; Temperatur der Ionenquelle: I: 150°C; II: 60°C; III: 50°C)

I (m/e)	II (m/e)	III (m/e)	Zuordnung
312	366	416	$[M]^+$
256	310	360	$[M-2CO]^+$
-	272	272	$[C_5H_4COCF_3Mn(CO)_2]^+$
-	256	256	$[C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2F]^+$
237	237	237	$[M-SOR]^+$
-	216	216	$[C_5H_4COCF_3Mn]^+$
213	213	213	$[C_5H_5MnP(CH_3)_2S]^+$
-	200	200	$[C_5H_5MnP(CH_3)_2F]^+$
181	181	181	$[C_5H_5MnP(CH_3)_2]^+$
148	148	148	$[C_5H_5MnCO]^+$
120	120	120	$[C_5H_5Mn]^+$
111	111	111	$[C_5H_5PCH_3]^+$
93	93	93	$[P(CH_3)_2S]^+$

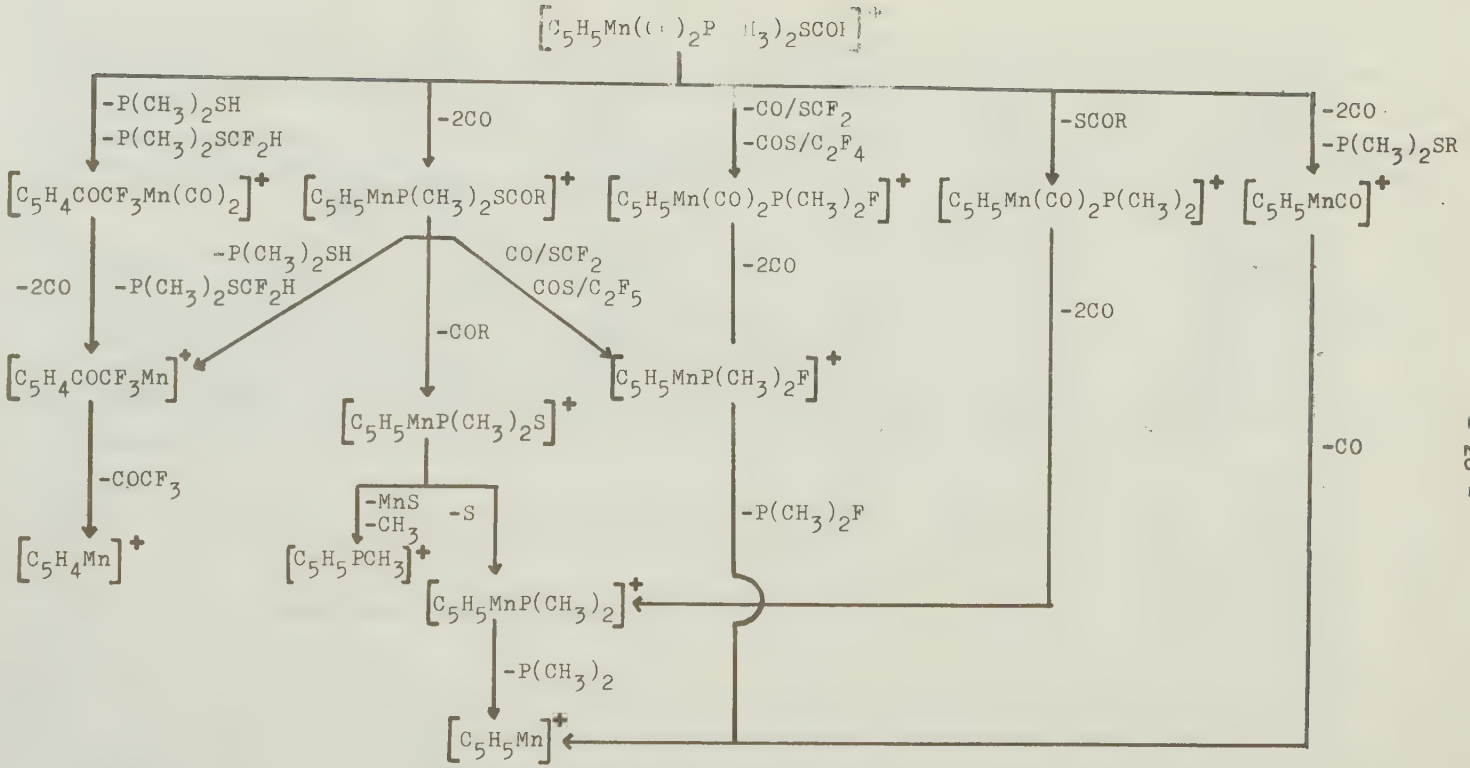


Abb. 2. Allgemeines Fragmentierungsschema in den Massenspektren der Verbindungen

π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5)

Erwartungsgemäß zeigen die Massenspektren eine weitgehende Analogie mit demjenigen des thiophosphinig Säure-Komplexes π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$. Im Gegensatz zur Acetylverbindung lassen sich jedoch in den Spektren der Perfluoracyl-Derivate insgesamt fünf verschiedene Fragmentierungswege erkennen (vgl. Abb. 2). Dabei fällt auf, daß eine Spaltung der P-S-Bindung in besonderer Weise bevorzugt ist. Im Falle der Perfluoracylverbindungen tritt während des Zerfalls bemerkenswerterweise auch eine Trifluoracetylierung des C_5H_5-Ringes auf, unter Wanderung eines Protons an den Schwefel für π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCF_3$ bzw. an die verbleibende SCF_2-Gruppe für π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOC_2F_5$. Die einzelnen Fragmentierungsprozesse sind Abbildung 2 und Tabelle 7 zu entnehmen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(S-acetyl-, trifluoracetyl- und pentafluorpropionylmercaptodimethylphosphin)-mangan-Komplexe weisen ein für π-gebundenes Cyclopentadien charakteristisches Dublett für die Ringprotonen bei ca. -4,5 ppm auf (vgl. Tabelle 8). Die relativ schwache Kopplung der Ringprotonen mit dem Phosphor ergibt sich aus dem niedrigen Wert der Konstanten J_{PMCp} von nur 2 Hz.

Die Spektren der Perfluoracylverbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ ($R = CF_3$, C_2F_5) zeigen für die Methylprotonen wegen einer durch die elektronenziehende Wirkung der Perfluoralkylgruppen verursachten elektronischen Entschirmung des Phosphors, ein gegenüber π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ um ca. 0,3 ppm nach tieferem

Feld verschobenes Dublett. Eine weitere Aufspaltung der Dublettlinien infolge einer "Long Range"-Kopplung mit Fluor ist nicht zu erwarten, da derartige Kopplungen nur in π-Systemen beobachtet werden[64]. Die Integration der Signale zeigt das gewünschte Verhältnis 5:6.

Für die an den Phosphor gebundenen Methylprotonen erhält man im ^{1}H-NMR-Spektrum von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$ ebenfalls ein Dublett bei -2,0 ppm, dessen Lage gegenüber dem vergleichbaren Signal der perfluorierten Verbindungen geringfügig nach höherem Feld verschoben ist. Ein zusätzliches Singulett bei -2,3 ppm ist auf die der Ketogruppe benachbarten Methylprotonen zurückzuführen. Das Integrationsverhältnis weist die erwarteten Werte 5:3:6 auf. In Tabelle 8 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der Acetyl- und Perfluoracyl-Verbindungen vergleichend aufgeführt.

Tab. 8. ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5; Lsg. $CDCl_3$; int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)			Kopplungskonstante (Hz)	
	$-PCH_3$	$-COCH_3$	π-C_5H_5	J_{PCH}	J_{PMCp}
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$	-2,00	-2,30	-4,5	7	2
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCF_3$	-2,05	-	-4,6	7	2
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOC_2F_5$	-2,10	-	-4,6	7	2

Die ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren der Acylverbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5) sind jeweils durch einen Peak bei außergewöhnlich tiefem Feld gekennzeichnet (vgl. Tabelle 9). Die gegenüber der Acetylverbindung auffallend große Tieffeldverschiebung um ca. 23 ppm der ^{31}P-Signale der perfluorierten Derivate, läßt sich auf die vergleichsweise stärker ins Gewicht fallende mesomere Grenzform (B) aufgrund der elektronenziehenden Perfluoralkyl-Gruppen und der daraus resultierenden größeren Entschirmung des Phosphors zurückführen. Dieses steht in guter Übereinstimmung mit den ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopischen Befunden. Ferner weist die chemische Verschiebung der ^{31}P-Signale der Trifluormethylacetyl- und Pentafluorpropionyl-Komplexe die bisher bei tiefstem Feld gefundenen Resonanzsignale [19-22] der zur Zeit bekannten thiophosphinig Säure-Komplexe auf. In Tabelle 9 sind die ^{31}P-NMR-Spektren der Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5) zusammengefaßt.

Tab. 9. ^{31}P-$\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Verbindungen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5; Lsg. THF; externer Standard: 85 proz. H_3PO_4)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$	-117,2
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCF_3$	-140,5
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOC_2F_5$	-141,9

2.3 Darstellung und Eigenschaften von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3)

Das nucleophile Schwefelatom des komplexstabilisierten dimethylthiophosphinig Säure-Liganden fordert zu einer Reihe von Kupplungsreaktionen heraus. Zu den interessantesten Möglichkeiten zählt hierbei die Einführung von silicium-, germanium- und zinn-organischen Resten, wobei die Synthese von $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ von besonderer Bedeutung erscheint. In metallorganischen Komplexverbindungen mit Zinn-Schwefel-Bindungen kann mit kovalenten Übergangsmetall-Carbonyl-Halogen-Verbindungen die Zinn-Schwefel-Bindung leicht gespalten werden[24], was zur stufenweisen Bildung schwefelverbrückter Metallcarbonyl-Cluster führt[11,12,21].

Da Liganden des Typs $\left[P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3) mit dreibindigem Phosphor und P-S-El-Bindung bisher unbekannt und im freien Zustand vermutlich auch nicht existent sind, boten sich zum Aufbau solcher Ligandensysteme am Komplex Silylierungs-, Germylierungs- und Stannylierungsreaktionen von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]^-$ an. Auf Grund der Stabilität des $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Restes und der im Anion erhöhten Basizität des Schwefels sollten derartige Kupplungsreaktionen glatt verlaufen. Setzt man hierzu die Methyl-IVb-Element-Halogen-Verbindungen $(CH_3)_{4-x}ElCl_x$ mit $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]^-$ in THF

bei Raumtemperatur um, so sind tatsächlich die bisher noch unbekannten monomeren Methylsilyl-, -germyl- und -stannyl-Komplexe zugänglich:

$$x\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Kat + (CH_3)_{4-x}ElCl_x \xrightarrow{20^\circ C} \left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x} + x\ KatCl \quad (7)$$

(El = Si, Ge, Sn; Kat = Na, $N(C_2H_5)_3H$; x = 1-3)

Die in nahezu quantitativer Ausbeute anfallenden, durchweg gelben Verbindungen liegen mit Ausnahme der Trimethylsilyl- und Monomethylstannyl-Komplexe bei Raumtemperatur kristallin vor.

Tab. 10. Schmelzpunkte der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3)

Verbindung	Schmp. ($^\circ$C)
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSi(CH_3)_3$	-12
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_2Si(CH_3)_2$	47
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_3SiCH_3$	87
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SGe(CH_3)_3$	28
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_2Ge(CH_3)_2$	92
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_3GeCH_3$	94
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$	34
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_2Sn(CH_3)_2$	104
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_3SnCH_3$	125 (Sdp.)

Die in Tabelle 10 aufgeführten Derivate erweisen sich im Vergleich zu den Organosilyl-, -germyl- und -stannylhalogen-Verbindungen gegenüber Luftfeuchtigkeit als wesentlich beständiger, was auf die großvolumigen metallorganischen Reste zurückgeführt werden kann. Sie lösen sich ohne Zersetzung in allen gängigen organischen Solventien, wobei die Löslichkeit vor allem in aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Silicium zum Zinn deutlich abnimmt. Ferner kann man aus Tabelle 10 ersehen, daß die Schmelzpunkte von den silylierten zu den stannylierten Verbindungen stetig ansteigen. In gleicher Reihenfolge nimmt auch die Stabilität der Komplexe gegenüber Sauerstoff und Wasser zu.

Um einen Eindruck von der Reaktivität der Element-Schwefel-Bindung zu erhalten, wurde im Anschluß an die Kupplungsreaktionen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ mit CF_3J umgesetzt. Spaltungsreaktionen an der Sn-S-Bindung verlaufen mit Methylhalogeniden oder Alkylmetall-Verbindungen aus der ersten bis siebten Hauptgruppe unter Bildung von $(CH_3)_3SnX$ (X = Halogen, elektronegativer Rest) relativ übersichtlich[24]. Aus diesem Grunde schien es von Interesse, ob bei der Spaltung von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ mit CF_3J das bisher schwer zugängliche $(CH_3)_3SnCF_3$ zu erhalten ist.

Läßt man hierzu CF_3J auf π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ im Dunkeln bei Raumtemperatur 20 Stunden im Einschlußrohr einwirken, so stellt man keine Umsetzung fest. Erst nach zwölfstündigem Erhitzen bei 80°C im Einschlußrohr erhält man als

Reaktionsprodukt, darauf weisen die ^{1}H-NMR- und IR-Spektren eindeutig hin, $(CH_3)_3SnJ$ neben nicht umgesetztem CF_3J und einer nicht identifizierten blaßgelben Verbindung. Daß die Bildung von $(CH_3)_3SnCF_3$ nicht beobachtet wurde, wie man aufgrund der unterschiedlichen Polarisierung der CF_3-Gruppe und Jod in $\overset{\delta-}{CF_3}\overset{\delta+}{J}$ erwarten sollte, läßt möglicherweise auf einen radikalischen Mechanismus schließen. Photochemisch konnte die Reaktion jedoch nicht durchgeführt werden, da sich die Ausgangsverbindung π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ beim Bestrahlen zersetzt. Im übrigen werden bei der thermischen Spaltung einer Zinn-Metall-Bindung mit CF_3J gemäß A. D. Beveridge et. al.[66] und M. R. Booth et. al.[67] radikalische Halogenierungen diskutiert. Danach soll das Übergangsmetall die Radikalbildung begünstigen.

2.4 Diskussion der IR-, ^{1}H-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren

Die IR-Spektren der silylierten, germylierten und stannylierten Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (x = 1-3) zeigen charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit vom Gruppe IVb-Element und vom Substitutionsgrad (vgl. Tabelle 11). So weisen die Trimethylsilyl-, -germyl- und -stannyl-Derivate (Phase: Lösung und fest/KBr) durchweg zwei sehr starke CO-Absorptionen zwischen 1955 und 1860 cm^{-1} auf. In den Spektren der Dimethyl- und Methylsilyl-, -germyl- und -stannyl-Komplexe (x = 2,3) beobachtet man in flüssiger Phase gleichfalls zwei, in KBr indessen drei oder vier bzw. bis zu fünf CO-Absorptionsbanden.

Tab. 11. Einige charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_{4-x}El(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3)

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-S)	$\nu(ElS_3)$, $\nu(ElS_2)$, ν(El-S)	$\nu_{as}(ElC_3)$, $\nu_{as}(ElC_2)$, ν(El-C)	$\nu_s(ElC_3)$, $\nu_s(ElC_2)$	Phase
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSi(CH_3)_3$	1940 sst 1874 sst	467 st	499 sch	660 s	625 st + δ(MnCO)	Film
	1954 sst 1894 sst					Lsg./n-Hexan
$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SGe(CH_3)_3$		470 m	414 s ? 380 s ?	602 sch + δ(MnCO)	570 s	Nujol-Susp.
	1933 sst 1865 sst					fest/KBr
	1943 sst 1881 sst					Lsg./n-Hexan

Fortsetzung von Tabelle 11

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-S)	ν(ElS$_3$), ν(ElS$_2$), ν(El-S)	ν_{as}(ElC$_3$), ν_{as}(ElC$_2$), ν(El-C)	ν_s(ElC$_3$), ν_s(ElC$_2$)	Phase
π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$	1935 st 1862 st	464 st		532 st	507 s	fest/KBr
			350 m			Nujol-Susp.
	1943 sst 1881 sst					Lsg./n-Hexan
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_2Si(CH_3)_2$		470 st 455 m od.ν(SiS$_2$)	455 m od.ν(P-S) od.440 s-m?			Nujol-Susp.
	1953 sst 1893 sst					Lsg./n-Hexan
	1940 st 1868 sst 1855 sch					fest/KBr
$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_2Ge(CH_3)_2$		458 st 465 st	415 m 370 m		594 m + δ(MnCO)	Nujol-Susp.

Fortsetzung von Tabelle 11

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-S)	ν(ElS$_3$), ν(ElS$_2$), ν(El-S)	ν_{as}(ElC$_3$), ν_{as}(ElC$_2$), ν(El-C)	ν_s(ElC$_3$), ν_s(ElC$_2$)	Phase
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_2Ge(CH_3)_2$	1938 sst 1928 sch 1866 st-sst 1852 st-sst			662 m + δ(MnCO)		fest/KBr
	1945 sst 1882 sst					Lsg./CCl_4
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_2Sn(CH_3)_2$			350 s-m			Nujol-Susp.
	1940 sst 1926 sch 1865 sst 1849 sst	465 st 460 st		593 m	516 s	fest/KBr
	1943 sst 1878 sst					Lsg./CCl_4
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_3SiCH_3$		460 m od. ν(SiS$_3$) 450 st 436 st od. ν(SiS$_3$)	515 st 502 st 460 m od. ν(P-S) ? od. 436 st ?	782 m		Nujol-Susp.

Verbindung	ν(C-O)	ν(P-S)	ν(ElS$_3$), ν(ElS$_2$), ν(El-S)	ν_{as}(ElC$_3$), ν_{as}(ElC$_2$), ν(El-C)	ν_s(ElC$_3$), ν_s(ElC$_2$)	Phase
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_3SiCH_3$	1953 sst 1884 sst					Lsg./n-Hexan
	1945 sst 1938 sst 1896 st 1874 st-sst 1862 sst					fest/KBr
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_3GeCH_3$	1945 sst 1938 sst 1897 st 1875 st-sst 1862 sst	445 st 450 sch				fest/KBr
			394 st 384 sch	595 st + δ(MnCO)		Nujol-Susp.
	1948 sst 1885 sst					Lsg./CCl_4
$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]_3SnCH_3$	1940 sst 1872 sst	450 st	370 m 355 m	535 s + ν(MnC)		Film
	1948 sst 1886 sst					Lsg./CCl_4

Dies ist verständlich, nachdem Silicium, Germanium oder Zinn hier von zwei bzw. drei π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Resten in einer wahrscheinlich verzerrt tetraedrischen Anordnung umgeben sind.

Besondere Schwierigkeiten bereiten die Zuordnungen von ν(P-S) und ν(El-S) (El = Si, Ge, Sn) einerseits und ν(El-C) bzw. δ(MnCO) andererseits, da diese Schwingungen jeweils in ähnlichen Erwartungsbereichen absorbieren. Für die Festlegung von ν(El-S) diente insbesondere eine neuere Arbeit von van Dyk et al.[68].

Im allgemeinen beobachtet man ein Absinken der gegenüber bereits bekannten ähnlichen Komplexverbindungen[19,21] beachtlich langwellig verschobenen, sehr intensiven P-S-Banden nach niedrigen Frequenzen vom Silicium über das Germanium zum Zinn bzw., ausgehend von den Trimethyl- über die Dimethyl- bis zu den Methyl-Verbindungen (x = 1-3). Speziell bei den Dimethyl- und Methylsilyl-Derivaten (x = 2,3) findet man im Bereich der P-S-Valenzschwingungen zum Teil auch Banden, welche SiS_2- oder SiS_3-Valenzschwingungen entsprechen. Auf der anderen Seite lassen sich bei den gleichen Verbindungen auch die SiS_2- bzw. SiS_3-Valenzschwingungen nicht immer zweifelsfrei festlegen, da im selben Bereich auch P-S-Absorptionen auftreten. Diese Schwierigkeiten liegen bei den entsprechenden germylierten und stannylierten Verbindungen nicht vor, da die GeS_2- und SnS_2- bzw. GeS_3- und SnS_3-Banden infolge der höheren Massen von Germanium und Zinn bei wesentlich tieferen Wellenzahlen erscheinen.

Um die IVb-Element-Kohlenstoff-Absorptionsbanden von den Mn-C-O-Deformationsschwingungen auseinanderhalten zu können, wurden für ihre Zuordnung einerseits Arbeiten von Lippincott et al.[69] über IR-Spektren von π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ sowie von Parker[70] über Monosubstitutionsverbindungen des Typs π-$C_5H_5Mn(CO)_2L$, und andererseits zwei Veröffentlichungen, die sich mit der Zuordnung von Si-C-, Ge-C- und Sn-C-Valenzschwingungen befassen, zugrunde gelegt[71,72].

In Tabelle 12 sind die ^{1}H-NMR-Daten der silylierten, germylierten und stannylierten komplexstabilisierten dimethylthiophosphinig Säure-Komplexe des Typs $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3) vergleichend einander gegenübergestellt. Für die Ring- und Methylprotonen im metallorganischen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Rest tritt erwartungsgemäß die gleiche Anzahl von Resonanzsignalen auf wie im ^{1}H-NMR-Spektrum des Anions der Ausgangsverbindung. Bei relativ hohem Feld erscheint außerdem ein Singulett, das eindeutig auf die Protonen der an das betreffende IVb-Element gebundenen Methylgruppen zurückgeführt werden kann. Infolge der Kopplung mit ^{117}Sn und ^{119}Sn sind die $SnCH_3$-Signale aufgespalten. Die sukzessive Tieffeldverschiebung der $ElCH_3$-Protonen (El = Si, Ge, Sn) mit steigendem Substitutionsgrad (x = 1-3) läßt sich mit einer zunehmenden elektronischen Entschirmung am IVb-Element bei der zusätzlichen Einführung elektronegativer π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Reste in Einklang bringen. Die Lage der Signale der PCH_3- und Ringprotonen ist unabhängig vom

Tab. 12. ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3; Lsg. in $CDCl_3$; int. Standard TMS)

Element	Chemische Verschiebung δ (ppm)						Kopplungskonstanten (Hz)		
	$(CH_3)_3El$-	$(CH_3)_2El$-	CH_3El-	$-P(CH_3)_2$ bzw. π-C_5H_5	$-P(CH_3)_{2\ 2}$ bzw. π-C_5H_5	$-P(CH_3)_{2\ 3}$ bzw. π-C_5H_5	J_{PCH}	J_{PMCp}	$J_{^{117}SnCH}$ $J_{^{119}SnCH}$
Si	-0,44	-0,81	-1,23	-1,89 -4,53	-2,06 -4,58	-2,08 -4,57	7,5	2	
Ge	-0,66	-1,15	-1,53	-1,85 -4,47	-1,99 -4,55	-2,09 -4,57	7,5	2	
Sn	-0,58	-1,04	-1,58	-1,82 -4,48	-1,96 -4,53	-2,09 -4,59	7,5	2	56 58

Substitutionsgrad. Aus Tabelle 12 ergibt sich auch, daß sich die Signale der $SiCH_3$- im Vergleich zu den $GeCH_3$- und $SnCH_3$-Protonen durchweg bei höheren Feld auftreten. Diese Beobachtung ist auch schon früher bei anderen Gruppe IVb-Element-CH_3-Verbindungen gemacht worden[87].

Die ^1H-breitbandentkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren (vgl. Tabelle 13) der silylierten, germylierten und stannylierten Komplexe $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (x = 1-3) zeigen jeweils ein verbreitertes Signal, dessen Lage mit zunehmendem Substitutionsgrad (x = 1-3) nach tieferem Feld verschoben ist. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den IR-Spektren, wonach im gleichen Sinn eine langwellige Verschiebung der P-S-Frequenz vorliegt. Beim Übergang von den silylierten über die germylierten bis zu den stannylierten Komplexen tritt infolge des Anisotropie-Effektes eine gewisse Hochfeldverschiebung auf, die für x = 3 ein Minimum aufweist.

Tab. 13. $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3; Lsg./THF; ext. Standard 85 proz. H_3PO_4)

$\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$	Chem. Verschiebung δ (ppm)		
Element	x: 1	2	3
Si	-107,7	-117,2	-116,8
Ge	-106,5	-115,4	-116,9
Sn	-103,8	-112,5	-117,1

Die Massenspektren der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (x = 1-3) weisen unter Vernachlässigung der ohnehin nur mit geringer Intensität auftretenden CH_3El-Fragmente, die sich beim Germanium und Zinn durch ihre charakteristischen Isotopenverhältnisse leicht zu erkennen geben, einfache Fragmentierungen auf. Während die Massenspektren für x = 1 und 2 durchweg einen Molekülpeak zeigen, wird dieser im Falle der trisubstituierten Komplexe nur für El = Ge gefunden.

Grundsätzlich beobachtet man in allen Spektren eine Spaltung der El-S-Bindung, so daß die intensiv auftretenden Peaks ausschließlich durch die Fragmentierung des metallorganischen $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Restes bestimmt werden. Während die Spektren von $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SEl(CH_3)_3$ nach der $El(CH_3)_3$-Abspaltung durch den Zerfall von $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$, analog dem Zerfallsschema der Abb.1 (Seite 14) gekennzeichnet sind, beobachtet man bei den disubstituierten Komplexen (x = 2) unter Schwefel-Eliminierung zunächst die Bildung des Ions $\left[(C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2)_2S\right]^+$ (vgl. Abb. 3). Ausgehend von diesem Fragment tritt neben der Spaltung einer P-S-Bindung die bevorzugte sukzessive Eliminierung zweier CO-Gruppen ein, der sich dann der Zerfall des Liganden anschließt.

In den Massenspektren von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_3ElCH_3$ beobachtet man dagegen eine gleichzeitige $ElCH_3$- und $C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Eliminierung unter Dimerisierung der verbleibenden metallorganischen Reste. Die Intensität des Peaks

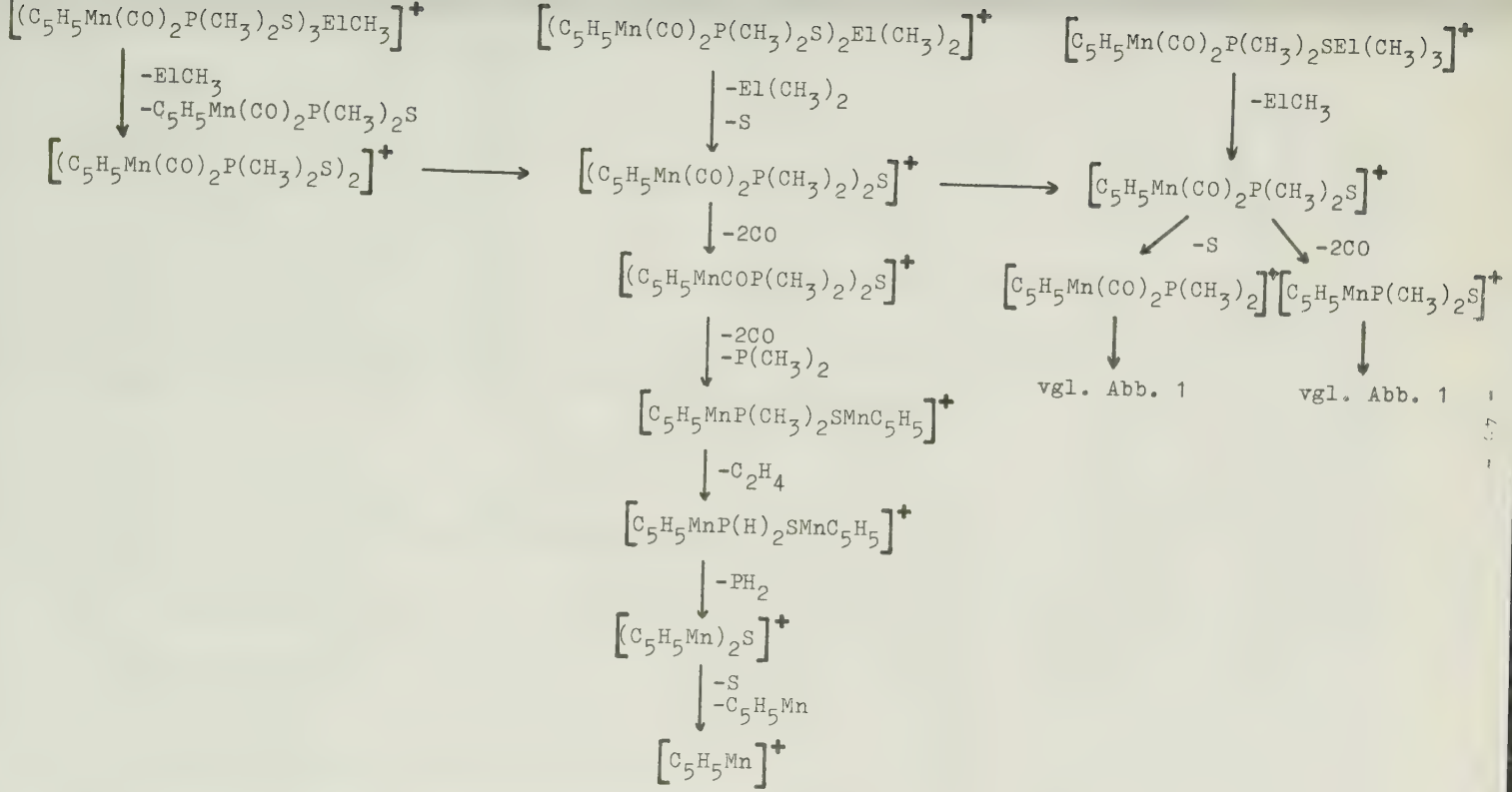


Abb. 3. Allgemeines Zerfallschema für die Komplexe $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3)

des Disulfidions $\left[(C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S)_2\right]^+$ ist nur gering, da sich offensichtlich unter Schwefelabspaltung bevorzugt das stabilere Monosulfid $\left[(C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2)_2S\right]^+$ bildet. Die weiteren Fragmentierungen sind identisch mit den früher beschriebenen Zerfallsprozessen.

In Tabelle 14 sind charakteristische Peaks der Massenspektren der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3) angegeben.

Tab. 14. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der Komplexe $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3; Elektronenenergie: 70 eV)

El	x			Zuordnung
	3 (m/e)	2 (m/e)	1 (m/e)	
Si	-	596	342	$\left[M\right]^+$
^{74}Ge	896	642	388	
^{120}Sn	-	688	434	
	538	-	-	$\left[(C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S)_2\right]^+$
	506	506	-	$\left[(C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2)_2S\right]^+$
	450	450	-	$\left[(C_5H_5Mn(CO)P(CH_3)_2)_2S\right]^+$
	333	333	-	$\left[C_5H_5MnP(CH_3)_2SMnC_5H_5\right]^+$
	305	305	-	$\left[C_5H_5MnP(H_2)SMnC_5H_5\right]^+$
	272	272	-	$\left[(C_5H_5Mn)_2S\right]^+$
	269	269	269	$\left[C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]^+$

Fortsetzung von Tabelle 14

x			Zuordnung
3 (m/e)	2 (m/e)	1 (m/e)	
237	237	237	$[C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2]^+$
213	213	213	$[C_5H_5MnP(CH_3)_2C]^+$
207	207	-	$[C_5H_5Mn(CO)_2P]^+$
198	198	198	$[C_5H_5Mn(CH_3)_2]^+$
181	181	181	$[C_5H_5MnP(CH_3)_2]^+$
148	148	148	$[C_5H_5MnC]^+$
120	120	120	$[C_5H_5Mn]^+$
93	93	93	$[P(CH_3)_2]^+$

Temperatur (^oC) der Ionenquelle:

$-Si(CH_3)_3$: 120; $-Si(CH_3)_2$: 150; $-SiCH_3$: 140.

$-Ge(CH_3)_3$: 130; $-Ge(CH_3)_2$: 140; $-GeCH_3$: 200.

$-Sn(CH_3)_3$: 130; $-Sn(CH_3)_2$: 190; $-SnCH_3$: 170.

2.5 Darstellung und Eigenschaften von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$

Wie bereits im vorstehendem Kapitel gezeigt wurde, ist der Schwefel aufgrund seines nucleophilen Charakters prinzipiell zu Substitutionsreaktionen befähigt. Entscheidend für die Reaktivität des Schwefels ist in jedem Falle die Stärke des Lewis-Base-Charakters. Während sich beispielsweise das Anion $\left[(OC)_5CrP(CH_3)_2S\right]^-$ schon unter milden Bedingungen glatt mit $THFCr(CO)_5$ unter Ausbildung einer Cr-P-S-Cr-Bindung umsetzt[21], verhalten sich der THF-Komplex und die Säure $(OC)_5CrP(CH_3)_2SH$ indifferent. Auch eine HBr-Abspaltung bei den bifunktionellen Komplexen $(OC)_4BrMP(CH_3)_2SH$ (M = Mn[19], Re[86]) kann nur in Gegenwart von Basen beobachtet werden, wobei unter Dimerisierung neuartige sechsgliedrige anorganische Heterocyclen entstehen.

Diese Befunde lassen sich dahingehend deuten, daß elektronegative metallorganische Reste die Basizität des Schwefels in $P(CH_3)_2SH$-Komplexen senken. Dadurch wird der Schwefel indifferenter gegenüber elektrophilen Agenzien. Die charakteristische Eigenschaft des Schwefels, durch Beteiligung seiner nichtbindenden Elektronenpaare eine Erhöhung der Koordinationszahl anzustreben, ist jedoch auch in dem thiophosphinig Säure-Liganden $P(CH_3)_2SH$ noch latent vorhanden, wenn man dafür Sorge trägt, daß der nucleophile Charakter des Schwefels erhöht wird.

Aus diesem Grund wurde anschließend das Verhalten des stärker basischen Anions $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]^-$ gegenüber

Pentacarbonyl(halogeno)komplexen des Mangans und Rheniums geprüft, um auf diese Weise zu zwei- oder mehrkernigen Cluster-Verbindungen mit Metall-Schwefel-Metall-Bindungen zu gelangen.

Ein synthetisches Problem entsteht jedoch häufig dadurch, daß sich mehr oder weniger stabile reaktive Zwischenstufen bilden, die nur teilweise unter CO-Abspaltung zu dimeren Tetracarbonyl-Komplexen oder Cluster-Verbindungen weiter reagieren. Cluster-Verbindungen mit Cubanstruktur sind bereits von Pentacarbonyl-(mercapto)-Komplexen des Typs $(OC)_5MSR$ (M = Mn, Re; R = CH_3, C_6H_5) bekannt[25,26]. Folgt man dem beschriebenen Syntheseprinzip, so sollte man bei der Einwirkung von $BrMn(CO)_5$ oder $ClRe(CO)_5$ auf das Natriumsalz $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na$ folgenden Reaktionsablauf erwarten:

$$2\ [\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S]Na + 2\ XM(CO)_5 \longrightarrow 2\ NaX + 2\ \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SM(CO)_5 \quad (8)$$

$$2\ \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SM(CO)_5 \longrightarrow 2\ CO + [\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SM(CO)_4]_2 \quad (9)$$

$$[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SM(CO)_4]_2 \longrightarrow 2\ CO + 1/2\ [\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SM(CO)_3]_4 \quad (10)$$

(M = Mn, Re; X = Cl, Br)

Setzt man hierzu $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ mit $BrMn(CO)_5$ zwischen 20 und 60°C in THF um, so beginnt oberhalb 40°C eine lebhafte CO-Entwicklung. Selbst durch Steuerung der Reaktionstemperatur war es nicht möglich, auch nur eine der nach Gl. (8), (9) oder (10) zu erwartenden Verbindungen zu isolieren. Man erhielt stets braunrote Gemische, die wahrscheinlich verschieden zusammengesetzte Oligomere enthalten. Dafür sprechen das Löslichkeitsverhalten und uneinheitliche IR-Spektrum.

Nachdem Substitutionsreaktionen an Rheniumcarbonylsystemen im allgemeinen langsamer und damit übersichtlicher verlaufen[31], wurde im folgenden $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ auch mit $ClRe(CO)_5$ zur Reaktion gebracht. Bei 60°C in THF läßt sich tatsächlich gemäß Gl. (8) und (9) der dimere Komplex $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ analysenrein isolieren. Die orangerote, kristallin anfallende Verbindung löst sich in praktisch allen organischen Solventien, ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst oberhalb 164°C. Auch gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit verhält sie sich indifferent. Hinsichtlich ihrer Stabilität übertrifft sie alle bisher in dieser Arbeit beschriebenen Derivate von $\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$. Möglicherweise ist für die zunehmende Stabilität auch die höhere Koordinationszahl des Schwefels in diesen Komplexen verantwortlich, die höchste Stabilität wurde bei den Carbonyl-mercapto-metallkomplexen mit Cubanstruktur beobachtet[12,29,31]. Dafür spricht auch, daß monomere Spezies mit zweibindigem Schwefel infolge

ihrer Labilität noch nie dargestellt werden konnten. Versuche, den dimeren Rheniumkomplex $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ durch weiteres Erwärmen auf 70 bis 90°C in Benzol in den entsprechenden tetrameren Komplex mit Cubanstruktur zu überführen, verliefen erfolglos. Möglicherweise sind hierfür sterische Gründe maßgebend.

Das für die π-C_5H_5-Protonen zu erwartende Dublett zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum (Lsg. in $CDCl_3$; int. Standard TMS) von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ bei -4,56 ppm mit einer Kopplungskonstanten J_{PMCp} von 2,5 Hz. Für die P-gebundenen Methylprotonen beobachtet man ebenfalls ein Dublett bei -1,98 ppm, welches gegenüber π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ nur geringfügig um 0,2 ppm nach tieferem Feld verschoben ist.

Das ^{31}P-Signal der Vierringverbindung erscheint mit δ = -135 ppm bei ungewöhnlich tiefem Feld (Lsg. in THF; ext. Stand. 85 proz. H_3PO_4).

Das IR-Spektrum von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ zeigt zwischen 2100 und 1870 cm^{-1} sechs scharfe, sehr gut aufgelöste Absorptionen, welche auf die CO-Valenzschwingungen der beiden $Re(CO)_4$- und $Mn(CO)_2$-Reste zurückzuführen sind (vgl. Tabelle 15 und Abb. 4). Aufgrund des bisher vorliegenden Spektrenmaterials läßt sich in diesem besonderen Falle eine genaue Zuordnung der einzelnen Banden bezüglich beider Metallcarbonylreste vornehmen.

Tab. 15. C-O- und P=S-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Verbindung $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4]_2$

	ν(C-O)	ν(P=S)	Phase
$Re(CO)_4$-Rest	2097 st 2018 sst 1999 st-sst 1962 st-sst	-	Lsg./$CHCl_3$
	2091 st 2018 st-sst 1998 sst 1951 st-sst	445 m	fest/KBr
$Mn(CO)_2$-Rest	1946 sst 1879 st-sst		Lsg./$CHCl_3$
	1930 sst 1865 sst		fest/KBr

So entsprechen die vier kurzwelligen Absorptionen zwischen 2097 und 1962 cm^{-1} den jeweils vier um die Rheniumatome cis-ständig angeordneten CO-Molekülen. Lage und Intensitäten der Banden lassen auf eine Re-S-Bindung schließen. Dementsprechend sind die verbleibenden langwelligen CO-Banden bei 1946 und 1879 cm^{-1} den jeweils beiden CO-Liganden am Mangan zuzuschreiben. ν(P=S) erscheint, wie in den Spektren der

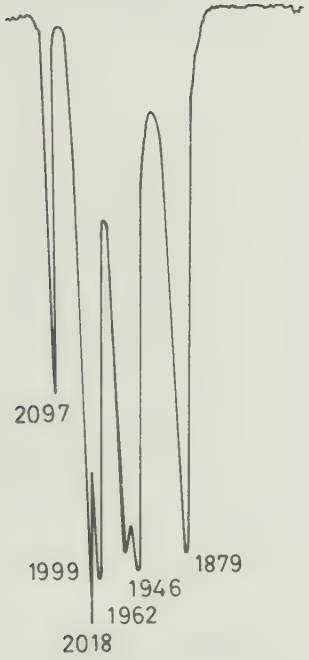
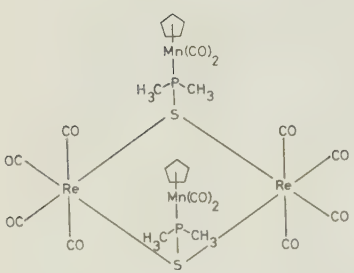


Abb. 4. CO-Absorptionsbanden von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ (Lsg./$CHCl_3$)

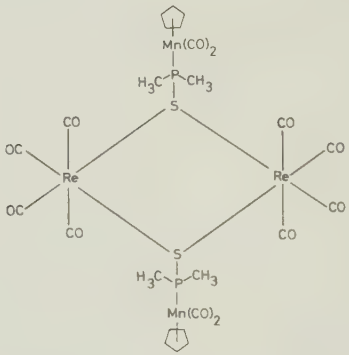
anderen thiophosphinig Säure-Derivate auch, bei sehr niedrigen Wellenzahlen (445 cm^{-1}).

Für den dimeren Komplex $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$ kann man grundsätzlich eine syn- und anti-isomere Struktur diskutieren,

wobei sich "syn" und "anti" auf die Stellung der metallorganischen π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2$-Reste bezieht:



syn



anti

Abb. 5. Strukturmodelle von $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SRe(CO)_4\right]_2$

Spektroskopisch sind die Isomeren nicht zu unterscheiden, jedoch wird aufgrund der großvolumigen metallorganischen Reste dem anti-Isomeren der Vorzug gegeben. Eine endgültige Klärung der Struktur kann nur eine röntgenographische Strukturanalyse erbringen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1) Allgemeine Vorbemerkungen

1.1) Arbeitsmethodik

Die Bestrahlung von π-$C_5H_5M(CO)_3$ (M = Mn, Re) erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe "TQ 150, Original HANAU" in einem modifizierten Schlenkgefäß mit Stickstoffansatz und Ablaßhahn. Sämtliche Umsetzungen wurden in Schlenk- oder Einschlußrohren unter sorgfältig gereinigter N_2-Atmosphäre oder im Hochvakuum durchgeführt. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Methylsilyl-, -germyl- und -stannyl-Komplexe wurden die vorgetrockneten, N_2-gesättigten Lösungsmittel (THF, n-Heptan) zusätzlich mit $LiAlH_4$ behandelt.

1.2) Darstellung der Ausgangsverbindungen

π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ wird durch Hochdrucksynthese über reduktive Carbonylierung von Dipyridinmangandichlorid bei gleichzeitiger Anwesenheit von frisch destilliertem Cyclopentadien dargestellt[75]. Schmp. 77°C

π-$C_5H_5Re(CO)_3$ erhält man durch 15-stündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung von $ClRe(CO)_5$ und NaC_5H_5 in ca. 70 proz. Ausbeute[76]. Schmp. 112°C

$BrMn(CO)_5$ und $ClRe(CO)_5$ bilden sich durch Einwirkung von Brom bzw. Chlor auf $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $Re_2(CO)_{10}$ in CCl_4[77,78].

$(CH_3)_2HPS$ ist über alkalische Verseifung von Tetramethyldiphosphindisulfid zugänglich[79].

$(C_6H_5)_2HPS$ gewinnt man durch Oxydation von Diphenylphosphin mit Schwefel[80].

Die Anhydride $(RCO)_2O$ ($R = CH_3$, CF_3, C_2F_5) entstehen durch 12-stündiges Erhitzen der entsprechenden Säuren mit P_4O_{10}[81].

Trimethylchlorsilan (Sdp. 57,4°C) und Methyltrichlorsilan (Sdp. 66,4°C) waren Geschenke der Firmen Wacker, Burghausen und Bayer Leverkusen.

Dimethyldichlorsilan (Sdp. 70,3°C) wurde käuflich erworben.

Für die Überlassung der Trimethyl-, Dimethyl- und Methylchlorgermane gilt Herrn K. Schardt mein Dank.

Trimethylchlorstannan wurde käuflich erworben (Merck). Schmp. 37°C

Dimethyldichlorstannan (Schmp. 90°C) und Methyltrichlorstannan (Schmp. 43°C) waren ein Geschenk der Firma Schering, Bergkamen.

Trifluormethyljodid wurde käuflich erworben (Ega-Chemie KG).

1.3) Bemerkungen zu den Analysen.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte mikroelementaranalytisch mit einer automatischen Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104. Zur Schwefelbestimmung wurden die Komplexe nach Schöniger[82] aufgeschlossen und mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[83]. Zur Ermittlung der Mangan-werte sind die Verbindungen nach Wurtzschmitt[84] mit Na_2O_2 und Äthylenglykol aufgeschlossen worden. Mangan wurde als MnO_2 abgetrennt, mit HCl gelöst und komplexometrisch mit Titriplex III bestimmt[85]. Natrium wurde flammenphotometrisch bei einer Resonanzwellenlänge von 589 nm und einem Propan/Luft-Brenngasgemisch ermittelt, nachdem die Substanz mit HCl aufgeschlossen wurde.

Zur Fluorbestimmung wurden die Verbindungen nach Schöninger[82] aufgeschlossen und titrimetrisch nach Brunisholz und Michod[88] analysiert.

1.4) Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer. Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät A 60 A der Firma Varian bei einer Frequenz von 60 MHz und TMS als internem Standard vermessen. Zur Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren diente ein NMR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell HFX-90, bei einer Sendefrequenz von 36,431 MHz. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, als externer Standard 85 proz. H_3PO_4. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Spektrometer MS 9 AEI SCIENTIFIC APPARATUS. Die flammenphotometrische Messung erfolgte mit einem Flammenphotometer der Firma Eppendorf.

2) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diorganylmercaptophosphin)-mangan(I)- bzw. -rhenium(I)-Komplexe

Allgemeine Darstellungsmethode von π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SH$ (M = Mn: R = CH_3, C_6H_5; M = Re: R = CH_3)

2 g π-$C_5H_5M(CO)_3$ werden in 180 ml THF bei 15°C 1 1/4 Stdn. bestrahlt. Zur π-$C_5H_5M(CO)_2$THF-Lösung gibt man unter starkem Rühren einen Unterschuß an Diorganylphosphinsulfid und erhitzt die Lösung bis zur Farbaufhellung ca. 3 Stdn. auf 60°C. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den öligen

Rückstand mit Benzol und filtriert (D3). Das Filtrat wird vom Solvens befreit und nicht umgesetztes π-$C_5H_5M(CO)_3$ und R_2HPS bei 50-60°C durch Sublimation i. Hochvak. entfernt. Hierzu verwendet man einen Sublimationsfinger an dessen Spitze ein Auffanggefäß gehängt wurde. Der Sublimationsrückstand wird mit warmem n-Heptan aufgenommen, abermals filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Im Kühlschrank kristallisiert die Verbindung nach kurzer Zeit aus.
Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzte Menge Diorganylphosphinsulfid.

2.1) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)-mangan(I)

Orange, nadelförmige Kristalle, die sich an der Luft allmählich braungrün verfärben. Einwaage 2 g (9,79 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ und 0,92 g (9,79 mMol) entspr. ca. 2 ml $(CH_3)_2HPS$. Ausbeute 230 mg (25%).

$C_9H_{12}MnO_2PS$ (270,1)

Ber.	C 39,98	H 4,07	S 11,87	Mn 20,36
Gef.	C 39,75	H 3,88	S 11,56	Mn 20,70

Mol.-Gew. 270 (massenspektroskopisch)

2.2) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diphenylmercaptophosphin)-mangan(I)

Die ölige Verbindung konnte nach 20 Tagen bei -30°C aus n-Heptan durch Reiben mit dem Glasstab als gelboranges, amorphes Pulver erhalten werden. Zur spektroskopischen Untersuchung wurde das Öl verwendet.

Einwaage 2 g (9,79 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1,3 g (6 mMol) $(C_6H_5)_2HPS$. Ausbeute 540 mg (22%).

$C_{19}H_{16}MnO_2PS$ (394,0)

Ber. C 57,86 H 4,06 S 8,12 Mn 13,96

Gef. C 58,53 H 4,57 S 8,74 Mn 13,32

Mol.-Gew. 394 (massenspektroskopisch)

2.3) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)-rhenium(I)

Die THF-Lösung von π-$C_5H_5Re(CO)_3$ wird 20 Min. bestrahlt. Man erhält nach der zuvor beschriebenen Methode farblose, schuppenförmige Kristalle. Einwaage 2 g (5,97 mMol) π-$C_5H_5Re(CO)_3$ und 0,56 g (5,97 mMol) $(CH_3)_2HPS$. Ausbeute 650 mg (27%).

$C_9H_{12}ReO_2PS$ (401,3)

Ber. C 26,91 H 2,99 S 7,97

Gef. C 27,13 H 2,74 S 8,32

2.4) Natrium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I)]

Eine Lösung von 1,2 g (4,4 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ in 15 ml THF wird unter Rühren mit 0,2 g (8,7 mMol) Natrium-Granulat versetzt. Dabei tritt unter H_2-Entwicklung eine Farbänderung der Lösung von rot nach gelb ein. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 1/2 Stde. weitergerührt, vom überschüssigen Natrium abfiltriert und das Filtrat vollständig vom Solvens befreit. Durch Erwärmen des öligen Rückstands in Petroläther (Sdt. 60-90°) läßt sich das hellbeige Natriumsalz als amorphes Pulver isolieren.

Ausbeute 1,17 g (91%).

$C_9H_{11}MnNaO_2PS$ (292,1)

Ber.	C 37,00	H 3,80	S 10,98	Mn 18,79	Na 7,87
Gef.	C 35,11	H 4,11	S 9,63	Mn 18,56	Na 8,30

2.5) Triäthylammonium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylthiophosphinito)manganat(I)]

1 g (3,7 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ werden bei 60°C in 50 ml n-Hexan gelöst und tropfenweise mit 2 ml (5 mMol) $N(C_2H_5)_3$ versetzt; dabei fällt unmittelbar das Salz aus. Die abgekühlte Lösung wird filtriert (D3) und der gelbe Niederschlag anschließend mehrmals mit wenig THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus Petroläther (Sdb. 60-90°C)/THF 2:1 erhält man bei -30°C lange gelbe Nadeln. Ausbeute 1,35 g (98%).

$C_{15}H_{27}MnNO_2PS$ (371,0)

Ber.	C 48,50	H 7,27	S 8,60	Mn 14,82	N 3,80
Gef.	C 48,11	H 7,13	S 9,25	Mn 14,21	N 4,04

2.6) Triäthylammonium[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(diphenylthiophosphinito)manganat(I)]

Die Darstellung erfolgt wie zuvor beschrieben. Hellgelbes, amorphes Pulver. Einwaage 1,3 g (3,3 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2SH$ und 2 ml (ca. 5 mMol) $N(C_2H_5)_3$. Ausbeute 1,6 g (98%).

$C_{25}H_{31}MnNO_2PS$ (495,0)

Ber.	C 60,60	H 6,26	S 6,46	Mn 11,11	N 2,83
Gef.	C 60,77	H 6,31	S 6,73	Mn 10,85	N 2,63

2.7) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-methylmercapto-phosphin)mangan(I)

130 mg (0,5 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH$ werden in Äther gelöst und im Überschuß mit einer ätherischen CH_2N_2-Lösung versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung zieht man überschüssiges CH_2N_2 sowie Äther ab und kristallisiert das Rohprodukt aus n-Heptan um. Gelbe Kristalle vom Schmp. 58°. Ausbeute 110 mg (87%).

$C_{10}H_{14}MnO_2PS$ (284,0)

Ber. C 42,25 H 4,93 S 11,23 Mn 19,37

Gef. C 41,89 H 4,77 S 11,88 Mn 20,13

Mol.-Gew. 284 (massenspektroskopisch)

3) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-acyl-mercaptophosphin)mangan-Komplexe

Allgemeine Darstellungsmethode von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOR$ (R = CH_3, CF_3, C_2F_5)

Zu einer Lösung von 500 mg (1,7 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ bzw. 630 mg (1,7 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right]$ in 30 ml über $LiAlH_4$ getrocknetem THF werden bei 20°C (im Falle von Acetanhydrid bei 50°C) äquimolare Mengen $(RCO)_2O$ hinzugetropft. Nach 1 Stde. wird die trübe Lösung filtriert (D4), das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und für ca. 3 Stdn. i. Hochvak. bei 40°C belassen. Der ölige Rückstand wird mit n-Heptan aufgenommen und nochmals filtriert (D4). Das klare Filtrat wird im Falle von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCH_3$ bei -30°C zur Kristallisation gebracht, während die Perfluoracyl-Derivate nach Entfernen des

Solvens i. Hochvak. als Öle analysenrein erhalten werden. Infolge der geringeren Löslichkeit der Natriumacetate empfiehlt sich die Darstellung aus dem Natriumsalz.

3.1) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-acetyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Gelbe, nadelförmige Kristalle von bemerkenswerter Stabilität. Einwaage 500 mg (1,7 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 0,16 ml (ca. 1,7 mMol) $(CH_3CO)_2O$. Ausbeute 500 mg (95%).

$C_{11}H_{14}MnO_3PS$ (312,1)

Ber. C 42,31 H 4,50 S 10,25

Gef. C 41,36 H 4,25 S 10,75

Mol.-Gew. 312 (massenspektroskopisch)

3.2) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trifluoracetyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Gelbrote, ölige Verbindung,die extrem feuchtigkeitsempfindlich ist Einwaage 500 mg (1,7 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 0,25 ml (ca. 1,7 mMol) $(CF_3CO)_2O$. Ausbeute 540 mg (87%).

$C_{11}H_{11}F_3MnO_3PS$ (366,0)

Ber. C 36,06 H 3,00 S 8,74 F 15,57

Gef. C 35,52 H 3,58 S 12,44 F 15,70

Mol.-Gew. 366 (massenspektroskopisch)

3.3) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-pentafluorpropionyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Die ölige Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich.

Einwaage 500 mg (1,7 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$ Na und 0,4 ml (ca. 1,7 mMol) $(C_2F_5CO)_2O$. Ausbeute 700 mg (91%).

$C_{12}H_{11}F_5MnO_3PS$ (416,0)

Ber. C 34,61 H 2,64 S 7,69 F 22,84

Gef. C 34,13 H 2,52 S 7,43 F 22,48

Mol.-Gew. 416 (massenspektroskopisch)

3.4) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trifluormethyl-mercaptophosphin)mangan(I)

430 mg (entspr. ca. 1,2 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOCF_3$ werden in einem Schlenkrohr auf 110°C erhitzt wobei unter CO-Entwicklung eine zunehmende Farbvertiefung nach dunkelrot eintritt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3/4 Stde.) läßt man Abkühlen und löst den Rückstand in 30 ml warmem n-Heptan, filtriert (G4) und zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. vollständig ab. Das in öliger Form anfallende, dunkelrote π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCF_3$ konnte IR-spektroskopisch identifiziert werden. (ν(C-O): (1963 m), 1951 sst, (1906 m), 1889 sst).

3.5) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-pentafluoräthyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Zur Decarbonylierung von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCOC_2F_5$ werden 610 mg (entspr. ca. 1,5 mMol) der Verbindung bis nach beendeter CO-Entwicklung ca. 1/2 Stde. in einem Schlenkrohr auf 70°C erhitzt. Der Rückstand wird mit warmem n-Heptan aufgenommen und filtriert (G4). Nach dem Abziehen des Solvens i. Hochvak. erhält man die tiefrote, ölige Verbindung π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SC_2F_5$, welche IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte. (ν(C-O): 1963 sst, 1906 sst).

4) Einführung von Organoelement IVb-Gruppierungen in den π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S$-Komplex

Allgemeine Darstellungsmethode der Verbindungen $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]_xEl(CH_3)_{4-x}$ (El = Si, Ge, Sn; x = 1-3)

1 g (3,4 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ bzw. 1,26 g (3,4 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right]$, gelöst in 50 ml THF, werden bei 20°C mit entsprechenden molaren Mengen $(CH_3)_xElCl_{4-x}$ unter Rühren versetzt. Nach 1 Stde. filtriert man (D4) und zieht THF und überschüssiges $(CH_3)_xElCl_{4-x}$ i. Hochvak. bei 40°C ab. Der ölige Rückstand wird in n-Heptan aufgenommen, eventuell nochmals filtriert und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Als vorteilhaft hat sich die Umsetzung mit dem Natriumsalz erwiesen.

4.1) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethylsilyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Gelbe, ölige Flüssigkeit von geringerer Stabilität. Einwaage 1 g (3,4 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 0,6 ml (entspr. ca. 3,4 mMol) $(CH_3)_3SiCl$. Ausbeute 770 mg (87%).

$C_{12}H_{20}MnO_2PSSi$ (342,3)

Ber. C 42,07 H 5,84 S 9,35

Gef. C 40,29 H 5,20 S 10,27

Mol.-Gew. 342 (massenspektroskopisch)

4.2) Dimethylsilyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Gelbe, fein kristalline Substanz (Schmp. 47°C), die an der Luft nach kurzer Zeit infolge Hydrolyse zerfließt. Einwaage 1 g (3,4 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 0,26 ml (entspr. ca. 1,7 mMol) $(CH_3)_2SiCl_2$. Ausbeute 920 mg (91%).

$C_{20}H_{28}Mn_2O_4P_2S_2Si$ (596,5)

Ber. C 40,27 H 4,70 S 10,75

Gef. C 39,61 H 4,70 S 11,81

Mol.-Gew. 596 (massenspektroskopisch)

4.3) Methylsilyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 87°C. Einwaage 1 g (3,4 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 0,14 ml (entspr. ca. 1,2 mMol) CH_3SiCl_3. Ausbeute 850 mg (89%).

$C_{28}H_{36}Mn_3O_6P_3S_3Si$ (850,5)

Ber. C 39,51 H 4,23 S 11,29

Gef. C 39,52 H 4,23 S 11,78

4.4) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethylgermylmercaptophosphin)mangan(I)

Gelbe Kristalle, die sich an der Luft gelbgrün verfärben. Einwaage 300 mg (0,8 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right]$ und 0,15 ml (entspr. ca. 0,8 mMol) $(CH_3)_3GeCl$. Ausbeute 280 mg (90%).

$C_{12}H_{20}GeMnO_2PS$ (386,7)

Ber. C 37,24 H 5,17 S 8,28

Gef. C 37,43 H 5,37 S 8,64

Mol.-Gew. 388 (massenspektroskop. bez. auf ^{74}Ge)

4.5) Dimethylgermyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Gelbe Kristalle. Einwaage 1,26 g (3,4 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$ und 270 mg (ca. 1,7 mMol) $(CH_3)_2GeCl_2$. Ausbeute 500 mg (46%).

$C_{20}H_{28}GeMn_2O_4P_2S_2$ (640,8)

Ber. C 37,45 H 4,37 S 9,98

Gef. C 37,44 H 3,81 S 11,07

Mol.-Gew. 642 (massenspektroskop. bez. auf ^{74}Ge)

4.6) Methylgermyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Gelbes, amorphes Pulver, das gegenüber Luft und Feuchtigkeit relativ beständig ist. Einwaage 1,58 g (4,2 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$ und 0,14 ml (entspr. ca. 1,4 mMol) CH_3GeCl_3. Ausbeute 510 mg (41%).

$C_{28}H_{36}GeMn_3O_6P_3S_3$ (894,6)

Ber. C 37,53 H 4,02 S 10,73

Gef. C 37,51 H 4,05 S 10,90

Mol.-Gew. 896 (massenspektroskop. bez. auf ^{74}Ge)

4.7) Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethyl-S-trimethyl-stannyl-mercaptophosphin)mangan(I)

Gelbe, nadelförmige Kristalle, die sich bei -30°C nach 2 Tagen aus einer n-Heptan-Lösung bilden. Einwaage 580 mg (1,6 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$ und 320 mg (1,6 mMol) $(CH_3)_3SnCl$. Ausbeute an Rohprodukt 420 mg (61%).

$C_{12}H_{20}MnO_2PSSn$ (432,9)

Ber. C 33,29 H 4,66 S 7,39

Gef. C 33,35 H 4,60 S 6,73

Mol.-Gew. 434 (massenspektroskop. bez. auf ^{120}Sn)

4.8) Dimethylstannyl-S-bis[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Gelbe Verbindung, die bei -30°C aus Petroläther/THF (6/1) rasch kristallisiert. Schmp. 104°C. Einwaage 1,72 g (4,6 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$ und 490 mg (2,3 mMol) $(CH_3)_2SnCl_2$. Ausbeute 840 mg (53%).

$C_{20}H_{28}Mn_2O_4P_2S_2Sn$ (686,7)

Ber. C 34,95 H 4,08 S 9,32

Gef. C 35,70 H 4,50 S 8,64

Mol.-Gew. 688 (massenspektroskop. bez. auf ^{120}Sn)

4.9) Methylstannyl-S-tris[dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan(I)]

Gelbrotes Öl von sehr geringer Viskosität. Einwaage 1,12 g (3,0 mMol) $[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S][N(C_2H_5)_3H]$ und 0,24 g (1 mMol) CH_3SnCl_3. Ausbeute etwa 490 mg (52%).

$C_{28}H_{36}Mn_3O_6P_3S_3Sn$ (940,7)

Ber. C 35,72 H 3,83 S 10,21

Gef. C 35,78 H 4,33 S 10,56

5) Umsetzung von π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ mit CF_3J

1,6 g (3,7 mMol) π-$C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SSn(CH_3)_3$ bringt man in ein Einschlußrohr, evakuiert und kühlt mit flüssiger Luft. Hierzu kondensiert man einen kleinen Überschuß von Trifluorjodmethan (Sdp. -22°C), schmilzt das Reaktionsgemisch i. Hochvak. ab und erhitzt 20 Stdn. auf 80°C. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Reaktionsgefäßes kondensiert man das entweichende Gas in eine Kühlfalle und destilliert den schmierig, öligen Rückstand i. Hochvak.. Als einzige Fraktion erhält man bei 97°C (ca. 10^{-2} Torr) $(CH_3)_3SnJ$, dessen Identifizierung IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch erfolgte.

6) Bis[μ-dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(dimethylmercaptophosphin)mangan]bis(tetracarbonylrhenium)

500 mg (1,7 mMol) $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2S\right]Na$ und 580 mg (1,7 mMol) $ClRe(CO)_5$ werden in 30 ml THF gelöst und auf 60°C erhitzt, so daß gerade eine CO-Entwicklung beobachtet werden kann. Nach etwa 3 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert (G4) und das THF vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und bei -4°C zur Kristallisation gebracht. Die roten als quadratische Plättchen anfallenden Kristalle verdampfen ohne zu schmelzen bei 164°C. Ausbeute 1 g (54%).

$C_{26}H_{22}Mn_2O_{12}P_2Re_2S_2$ (1134,4)

Ber.	C 27,50	H 1,94	S 5,64	Mn 9,69
Gef.	C 27,67	H 1,95	S 5,67	Mn 9,35

ZUSAMMENFASSUNG

Sekundäre Phosphinsulfide (R_2HPS) liegen im freien Zustand bekanntlich als solche und nicht in der tautomeren Form der thiophosphinigen Säuren (R_2PSH) vor, welche sich nur an Metallcarbonylsystemen stabilisieren lassen. So erhält man beispielsweise bei der Einwirkung von sekundären Phosphinsulfiden auf die photochemisch zugänglichen THF-Komplexe π-$C_5H_5M(CO)_2THF$ in einer Dunkelreaktion bei 60°C unmittelbar die thiophosphinig Säure-Komplexe π-$C_5H_5M(CO)_2PR_2SH$, welche funktionelle SH-Gruppen enthalten:

$$\pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2THF + R_2HPS \xrightarrow[THF]{60^\circ C} \pi\text{-}C_5H_5M(CO)_2PR_2SH + THF \quad (1)$$

$$(M = Mn, Re;\ R = CH_3,\ C_6H_5)$$

Die Identifizierung der durchweg P-verknüpften Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Massen-, IR-, ^1H- und ^{31}P-NMR-Spektren.

Weitere Untersuchungen befassen sich im wesentlichen mit Reaktionen an den funktionellen SH-Gruppen komplexstabilisierter thiophosphinig Säure-Liganden, wobei sich der metallorganische π-$C_5H_5Mn(CO)_2$-Rest in besonderer Weise eignet, da er selbst nur unter energischen Bedingungen angegriffen wird.

Der acide Charakter des Protons läßt sich chemisch in verschiedene Weise nachweisen. So bilden sich mit Triäthylamin oder Natrium

die entsprechenden Salze $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right]$ oder $\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]Na$,

$$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow + \left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]\left[N(C_2H_5)_3H\right] \quad (2)$$

bzw.

$$2\ \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2SH + 2\ Na \longrightarrow 2\left[\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2PR_2S\right]Na + H_2 \quad (3)$$

$(R = CH_3, C_6H_5)$

mit Diazomethan ist auch eine Veresterung möglich:

$$\pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SH + CH_2N_2 \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_2P(CH_3)_2SCH_3 + N_2 \quad (4)$$

Als geeignete Ausgangsverbindungen für Acylierungs-, Kupplungs- und Metallierungsreaktionen haben sich infolge der höheren Nucleophilie des Schwefels zweifelsohne die Natrium- oder Ammoniumsalze erwiesen.

Während eine S-Acylierung mit Acetanhydrid erst oberhalb 50°C möglich ist, bilden sich die entsprechenden perfluorierten S-acylierten Komplexe schon bei Raumtemperatur in THF:

LITERATURVERZEICHNIS

1) W. HIEBER, Adv. Organometal. Chem. 8, 1 (1970).

2) E. O. FISCHER, Angew. Chem. 86, 651 (1974).

3) E. O. FISCHER, Adv. Organometal. Chem. 14, 1 (1976).

4) G. WILKINSON, Angew. Chem. 86, 664 (1974).

5) H. BEHRENS und R. WEBER, Z. Naturforsch. 7b, 321 (1952); Z. Anorg. Allg. Chem. 281, 190 (1955).

6) W. HIEBER und W. BECK, Z. Anorg. Allg. Chem. 305, 265 (1960).

7) W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK, Ann. Chem. 560, 104 (1948); 560, 110 (1968).

8) M. B. HALL, R. F. FENSKE und L. F. DAHL, J. Organometal. Chem. 70, 413 (1974).

9) H. VAHRENKAMP, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

10) S. F. A. KETTLE und J. PAUL, Adv. Organometal. Chem. 10, 199 (1972).

11) H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 103, 3580 (1970).

12) V. KÜLLMER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 109, 1560 (1976).

13) E. LINDNER und K.-M. MATECJEK, J. Organometal. Chem. 29, 283 (1971).

14) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, J. Organometal. Chem. 47, 133 (1973).

15) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, Z. Naturforsch. 28b, 113 (1973).

16) E. LINDNER und H. BERKE, J. Organometal. Chem. 39, 145 (1972).

17) B. E. JOB, R. A. N. MC LAIN und D. T. THOMPSON, Chem. Comm. 1966, 895.

18) J. GROBE und F. KORBER, J. Organometal. Chem. 29, 295 (1971).

19) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organometal. Chem. 104, 331 (1976).

20) E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organometal. Chem. 114, C 23 (1976).

21) E. LINDNER und W.-P. MEIER, J. Organometal. Chem. 114, 67 (1976).

22) B. SCHILLING, Dissertation, Universität Tübingen, 1976.

23) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966).

24) W. EHRL und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).

25) A. G. OSBORNE und F. G. A. STONE, Chem. Comm. 1965, 361.

26) E. W. ABEL und B. C. CROSSE, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1141.

27) R. B. KING, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2460 (1962).

28) P. M. TREICHEL, J. H. MORRIS und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. 1963, 720.

29) W. EHRL und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 105, 1471 (1972).

30) W. HIEBER, W. OPAVSKY und W. ROHM, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).

31) V. KÜLLMER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 109, 1569 (1976).

32) W. BECK, W. DANZER und R. HÖFER, Angew. Chem. 85, 87 (1973).

33) W. STROHMEIER und F. J. MÜLLER, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

34) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Z. Naturforsch. 18b, 667 (1963).

35) W. STROHMEIER, C. BARBEAU und D. v. HOBE, Chem. Ber. 96, 3254 (1963)

36) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1871 (1964)

37) W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Z. Naturforsch. 19b, 164 (1964).

38) E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BARTHELT und J. MÜLLER, Chem. Ber. 102, 2547 (1969).

39) A. N. NESMEYANOV, K. N. ANISIMOV, N. E. KOLOBOVA und A. A. PASINSKY, Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim. 1966, 2231

40) W. STROHMEIER und C. BARBEAU, Z. Naturforsch. 17b, 848 (1962).

41) R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU und M. H. B. STIDDARD, J. Chem. Soc. (A) 1963, 5916.

42) T. B. BRILL, J. Organometal. Chem. 40, 373 (1972).

43) H. SCHUMANN, G. PFEIFER und H. ROSER, J. Organometal. Chem. 44, C 10 (1972).

44) W. STROHMEIER und F. J. MÜLLER, Z. Naturforsch. 22b, 451 (1967).

45) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1256 (1964).

46) D. SELLMANN, Angew. Chem. 84, 589 (1972).

47) D. SELLMANN, J. Organometal. Chem. 36, C 27 (1972).

48) M. HÖFLER und A. BAITZ, Chem. Ber. 109, 3147 (1976).

49) D. SELLMANN, J. Organometal. Chem. 44, C 46 (1972).

50) W. STROHMEIER und F. J. MÜLLER, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

51) P. PIRAINO und F. FARAONE, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 610.

52) P. M. TREICHEL, W. K. DOUGLAS und W. M. DEAN, J. Organometal. Chem. 42, 146 (1972).

53) R. J. HAINES und C. R. NOLTE, J. Organometal. Chem. 36, 163 (1972).

54) H. BRUNNER, J. Organometal. Chem. 16, 119 (1969).

55) T. KRUCK und V. KRAUSE, Z. Naturforsch. 27b, 302 (1972).

56) A. G. GINSBURG, B. D. LAVRUKIN, V. N. SETKINA und P. O. OKULAVICK, J. Gen. Chem. USSR (Engl.) 42, 513 (1972).

57) V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD und J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, S. 227, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1967.

58) J. MÜLLER und K. FENDERL, J. Organometal. Chem. 19, 123 (1969).

59) E. O. FISCHER und K. PLESZKE, Chem. Ber. 91, 2719 (1958)

60) W. HIEBER, W. BECK und E. LINDNER, Z. Naturforsch. 16b, 229 (1961).

61) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 95, 2042 (1962).

62) E. LINDNER, Angew. Chem. 82, 143 (1970).

63) E. LINDNER und H. KRANZ, Chem. Ber. 99, 3800 (1966).

64) D. H. WILLIAMS und J. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, S. 123, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

65) H. SCHUMANN, O. STELZER, J. KÜHLMEY und U. NIEDERREUTHER J. Organometal. Chem. 28, 105 (1970).

66) A. D. BEVERIDGE und H. C. CLARK, J. Organometal. Chem. 11, 601 (1968).

67) M. R. BOOTH, D. J. CARDIN, N. A. D. CARVEY, H. C. CLARK und B. R. SREENATHAN, J. Organometal. Chem. 21, 171 (1970).

68) M. A. FINCH und C.H. VAN DYKE, Inorg. Chem. 14, 136 (1975).

69) I. J. HYANS, R. T. BAILEY und E. R. LIPPINCOTT, Spectrochim. Acta 23, 273 (1966).

70) D. J. PARKER, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1382

71) J. W. ANDERSON, G. K. BARKER, A. J. F. CLARK, J. E. DRAKE und R. T. HEMMINGS, Spectrochim. Acta 30, 1081 (1974).

72) W. F. EDGELL und C. H. WARD, J. Mol. Spectry. 8, 343 (1962).

73) E. LINDNER und W.-P. MEIER, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).

74) R. GRAVES, J. M. HOMAN und G. L. MORGAN, Inorg. Chem. 9, 1592 (1970).

75) J. F. CORDES und D. NEUBAUER, Z. Naturforsch. 17b, 791 (1962).

76) E. O. FISCHER und W. FELLMANN, J. Organometal. Chem. 1, 191 (1963).

77) W. HIEBER und H. FUCHS, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 266 (1941).

78) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. (London) 1959, 1501.

79) HOUBEN-WEYL-MÜLLER, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 212, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

80) G. PETERS, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

81) D. OSTEROTH, Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, Neue Folge Nr. 59, S. 62, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1964.

82) W. SCHÖNINGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

83) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

84) B. WURTZSCHMITT, Chemiker-Zeitung 74, 27 (1950).

85) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck Darmstadt, S. 42.

86) E. LINDNER und B. SCHILLING , J. Organometal. Chem. 117, C 93 (1976).

87) E. W. ABEL und D. B. BRADY, J. Organometal. Chem. 11, 145 (1968)

88) G. BRUNISHOLZ und J. MICHOD, Helv. Chim. Acta, 37, 598 (1954).

LEBENSLAUF

Kurt-Wolfram Rodatz,
geboren am 18. 12. 1943 in Landsberg/Warthe als Sohn des Kaufmanns Otto Rodatz und seiner Ehefrau Waldtraut, geb. Müller.

Schulbesuch

1950 bis 1955 Volksschule in Gronau/Westf.
1955 bis 1957 Inselgymnasium in Wangerooge
1957 bis 1965 Hermann Lietz Schule in Bieberstein/Hessen
Reifezeugnis vom 24. 2. 1965

Wehrdienst

vom 1. April 1965 bis 31. März 1967 in Hamminkeln/Wesel

Studium

Ab Sommersemester 1967 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Diplomchemiker-Vorexamen 27. Oktober 1970
Diplomchemiker-Hauptexamen im April 1973
Die Diplomarbeit mit dem Thema "Kohlenoxidkomplexe von Eisen mit funktionellen Liganden" wurde in der Zeit vom 1.5. 1973 bis 31. 1. 1974 angefertigt.
Die vorliegende Dissertation wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Eberhard-Karls-Universität Tübingen vom Februar 1974 bis Dezember 1976 angefertigt.

Seit März 1972 bin ich mit Christa, geb. Schmidt, verheiratet, unser Sohn Arndt wurde am 15. 4. 1975 geboren.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmeier, G. Häfelinger, G. Jung,
S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug,
E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Pausewang,
A. Rieker, W. Rüdorff, W. Schweitzer, F. F. Seelig, E. Stumpp